

SÉRIE A, N° 1664

N° D'ORDRE :

2527

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ch. HAENNY

1^{re} THÈSE. — BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SOLUTIONS DES
SELS DE TERRES RARES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 juin 1936 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

SÉRIE A, N° 1664

N° D'ORDRE :

2527

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ch. HAENNY

1^{re} THÈSE. — BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SOLUTIONS DES
SELS DE TERRES RARES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1936** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... {
F. PERRIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.
GOURSAT.
WALLERANT.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.

AUGER.
BLAISE.
DANGEARD.
JANET.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND..... Chimie biologique.
M. CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... Chimie générale.
Émile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
H. ABRAHAM..... Physique.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
A. COTTON..... Recherches physiques.
J. DRACH..... Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles FAHRY..... Enseignement de Physique.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
Paul MONTEL..... Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
H. BÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
G. BRUHAT..... Physique.
E. DARMOIS..... Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE..... Physique Générale et Radioactivité.
A. DUFOUR..... Physique. (P. C. B.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND..... Botanique.

M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
F. PICARD..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS..... Chimie organique.
H. BEGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE..... Théories physiques.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... Zoologie.
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
BOHN..... Zoologie (P. C. B.).
COMBES..... Botanique (P. C. B.).
GARNIER..... Mathématiques générales.
PÈRES..... Mécan. théor. des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... Hautes températures.
CHAZY..... Mécanique rationnelle.
GAULT..... Chimie (P. C. B.).
CROZE..... Recherches physiques.
DUPONT..... Théories chimiques.
LANQUINE..... Géologie.
VALIRON..... Mathématiques générales.
BARRABÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT..... Zoologie (P. C. B.).
F. PERRIN..... Théories physiques.
VAVON..... Chimie organique.
G. DARMOIS..... Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A Messieurs les Professeurs G. URBAIN et A. COTTON
Membres de l'Institut.

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SOLUTIONS DES SELS DE TERRES RARES

Par Ch. HAENNY.

INTRODUCTION

Un champ magnétique peut donner à un fluide des propriétés optiques analogues à celles d'un cristal à un seul axe optique dirigé suivant les lignes de force de ce champ. C'est ainsi qu'un milieu d'ordinaire isotrope au point de vue optique peut devenir biréfringent dans la direction perpendiculaire aux lignes de force. Cet effet magnéto-optique transversal constitue la biréfringence magnétique.

Cet effet est particulièrement grand dans le cas de certaines solutions colloïdales telles que celles de l'hydroxyde ferrique pour lesquelles il a été découvert en premier lieu par Majorana. Il a été plus difficile à trouver pour les liquides purs et ce n'est que plusieurs années plus tard, en 1906, que MM. Cotton et Mouton l'ont découvert pour le nitrobenzène. Ils établirent de suite le caractère général du phénomène en même temps qu'ils en virent l'origine dans l'orientation des molécules par le champ magnétique appliqué au liquide. C'est l'effet Cotton-Mouton ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ COTTON et MOUTON, *C. R.*, **145** (1907), 870 ; *Journ. de phys.* [5], **1**, 8 (1911) ; *Ann. Chim. physique* [8], **19** (1910), 153 ; **20** (1910), 194 ; **28** (1913), 209 ; **30** (1913), 321. A propos des théories émises sur la biréfringence magnétique, voir H. MOUTON dans : *Les Progrès de la Physique Moléculaire*, p. 155, GAUTHIER-VILLARS, 1914.

Voir le rapport de Bruhat et Pauthenier au Congrès International d'Electricité de 1932, sur les biréfringences électrique et

La biréfringence magnétique des liquides purs diamagnétiques est, suivant la loi de Cotton-Mouton, proportionnelle au carré de l'intensité du champ $\mathcal{H}$, c'est-à-dire que la différence des indices s'exprime par la relation :

$$n_e - n_o = C_m \lambda \mathcal{H}^2,$$

où l'on a désigné par n_e et n_o les indices des vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force et par C_m la constante de Cotton-Mouton dont la valeur pour une radiation de longueur d'onde λ et une température déterminée, est caractéristique du liquide ou du fluide considéré. Dans les champs magnétiques uniformes les effets observables sont naturellement proportionnels à l'épaisseur l de la couche liquide. Les vibrations lumineuses polarisées rectilignes parallèles ou perpendiculaires aux lignes de forces, sont encore rectilignes après avoir traversé le liquide soumis à l'action du champ magnétique. Seules les vibrations d'un autre azimut deviennent elliptiques. On comprend que cette ellipticité sera maximum si la vibration rectiligne incidente est à 45° des lignes de force. Ce sont donc les conditions choisies pour la mesure de la différence de phase φ qui permet de connaître la constante de Cotton-Mouton d'après la relation suivante :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} l (n_e - n_o) = 2\pi l C_m \mathcal{H}^2.$$

La vibration rectiligne se transforme dans le liquide biréfringent en une vibration elliptique. Si le rapport des axes ou ellipticité, est donnée par $\operatorname{tg} \beta$, nous aurons pour les conditions choisies :

$$\sin 2\beta = \sin 2 \frac{\pi}{4} \sin \varphi = \sin \varphi,$$

soit :

$$\beta = \frac{\varphi}{2}.$$

Nous verrons plus loin qu'en utilisant la méthode du quart

magnétique et le vol. 16 du *Handbuch der Experimental Physik* de W. Schürz (1936).

d'onde nous mesurons directement l'angle β . C'est cette grandeur que nous appellerons dans la suite, ellipticité au lieu de sa tangente, pour simplifier le langage.

La biréfringence magnétique n'est pas un phénomène simple puisqu'elle résulte à la fois des propriétés optiques et des propriétés magnétiques. Elle est de nature comparable à la biréfringence électrique ou effet Kerr, découvert antérieurement à l'effet Cotton-Mouton, mais expliqué en même temps. La théorie complète de ces biréfringences accidentelles qui a été développée par M. Langevin ⁽¹⁾ en 1910, comprenait déjà le cas de la biréfringence paramagnétique qui restait à mettre expérimentalement en évidence. Les autres travaux théoriques publiés depuis par Born ⁽²⁾, Gans ⁽³⁾, Debye ⁽⁴⁾, de Malleman ⁽⁵⁾, Raman ⁽⁶⁾ ont apporté à la théorie primitive des modifications qu'il ne sera pas nécessaire de considérer ici.

Le champ magnétique appliqué extérieurement à un fluide a, entre autres effets, celui d'en orienter les particules à la faveur de leur anisotropie magnétique. Le couple agissant croît naturellement en même temps que cette anisotropie et que l'intensité du champ magnétique. Aux températures ordinaires, l'orientation est en grande partie détruite par l'agitation thermique qui tend à rétablir l'isotropie d'orientation. Dans les champs magnétiques constants et si la température reste invariable, un régime d'équilibre statistique s'établit, la direction des lignes de force étant une direction privilégiée.

Pour les corps diamagnétiques le champ magnétique n'ayant qu'une action très faible sur les molécules, la symé-

(1) P. LANGEVIN, *Le Radium*, 7 (1910), 249.

(2) BORN, *Ann. der Physik*, 55 (1918), 177.

(3) GANS, *Ann. der Physik*, 64 (1921), 481.

(4) DEBYE, *Handbuch der Radiologie*, 6, 754.

(5) DE MALLEMANN, pour les fluides actifs. *Ann. de Phys.*, 2 (1924), 21.

(6) RAMAN et KRISHNAN, *Proc. Roy. Soc., A.*, 117 (1927), 1.

trie de la plupart des propriétés du fluide n'est généralement pas modifiée à nos yeux. Seule la sensibilité des méthodes optiques permet l'observation et même la mesure d'une biréfringence.

Il en va autrement pour les corps paramagnétiques. L'effet d'orientation du champ magnétique devient ici beaucoup plus considérable puisqu'à l'anisotropie diamagnétique se superpose un moment magnétique permanent constituant toujours en lui-même une très forte anisotropie. Les lois de Curie et de Curie-Weiss, relatives aux variations thermiques du paramagnétisme, rendent compte, comme l'on sait, de l'importance de l'orientation paramagnétique.

Il a longtemps paru étonnant que cette orientation ne se traduise pas dans les liquides paramagnétiques, par des biréfringences d'origine paramagnétique, particulièrement élevées et que les solutions de sels paramagnétiques ordinaires ne présentent que des effets Cotton-Mouton d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à ceux mesurables pour les solutions salines diamagnétiques. Ce résultat n'a été compris que tout récemment après la découverte du rôle que peut avoir dans le paramagnétisme, le moment de rotation propre de l'électron (spin). On s'est alors rendu compte que les moments magnétiques pouvaient ne pas être liés rigide-ment à l'atome et qu'ils étaient susceptibles de s'orienter indépendamment de celui-ci, sous l'action d'un champ magnétique extérieur.

Si une bonne partie des moments magnétiques permanents des éléments les plus courants des séries de transition, doit résulter essentiellement de l'existence des spins, il en est aussi où les moments des orbites peuvent intervenir d'une manière prépondérante. Le moment est alors solidaire du porteur qui s'oriente avec lui.

On sait que les éléments des terres rares constituent dans l'ensemble du système de Mendéléieff une série de transition particulièrement nombreuse, la couche profonde N_f devant

être successivement complétée au cours du remaniement atomique, par 14 électrons.

A l'exception du premier, le lanthane, et du dernier, le lutécium, ces éléments donnent tous des sels paramagnétiques. Le paramagnétisme des cations peut varier suivant l'état d'oxydation. C'est ainsi que l'ion cérique qui a le même nombre d'électrons planétaires que l'ion trivalent du lanthane est comme lui diamagnétique. Si l'on compare le paramagnétisme des divers éléments de cette famille dans leurs sels trivalents, on constate, comme l'ont établi Urbain et Jantsch ⁽¹⁾ qu'il passe par un maximum dans le groupe cérique et par un autre beaucoup plus élevé dans le groupe yttrique.

Il ne semble pas que ces variations puissent s'interpréter par la variation régulière des moments magnétiques d'un élément à l'autre, la nature elle-même du moment peut différer d'un cas à l'autre. Hund d'une part, Van Vleck ⁽²⁾ et ses collaborateurs d'autre part, ont retrouvé à partir des états spectroscopiques non seulement l'allure de la courbe, mais les valeurs expérimentales elles-mêmes.

Connaissant ainsi la nature des moments magnétiques de cette série d'éléments, les spins électroniques apparaissent y avoir une importance extrêmement variable par rapport aux moments magnétiques des orbites. On pouvait s'attendre à mettre en évidence pour des solutions salines de certains éléments des terres rares toutes les propriétés qui peuvent résulter de l'orientation paramagnétique des porteurs.

En ce qui concerne la biréfringence magnétique de ces sels, il faut signaler que quelques résultats ont été publiés en 1910, par Elias ⁽³⁾. Mais ce travail qui n'a pas été pour-

(1) URBAIN et JANTSCH, *C. R.*, **147**, 1286 (1908).

(2) HUND, *Z. f. Physik*, **33** (1925), 855 ; VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (1932), 226 et STONER, *Magnetism and Matter* (1935).

(3) ELIAS, *Verhand. Deut. Phys. Gesell.*, **12** (1910), 955.

suivi, ne paraît pas avoir attiré l'attention qu'il méritait.

Zernike ⁽¹⁾ a indiqué en 1921 une forte biréfringence magnétique pour l'oxygène liquide que Lainé ⁽²⁾ a étudié récemment à Bellevue.

On sait par ailleurs que Ladenburg ⁽³⁾ en 1917 a expliqué avec succès un pouvoir rotatoire magnétique anormal présenté par les sels de terres rares en solution sur la base de cette orientation paramagnétique.

Ayant trouvé en même temps que Raman et Chinchalkar ⁽⁴⁾ les importantes biréfringences magnétiques des solutions de sels cériques nous avons effectué des recherches sur cet effet à l'aide de l'Electro-aimant de l'Académie des Sciences, pour les sels de la plupart des éléments des terres rares provenant de la collection de M. le professeur Urbain.

Les biréfringences magnétiques ainsi mesurées qui peuvent facilement être aussi grandes que celles des composés organiques, s'en distinguent en ce qu'elles sont comme nous le verrons, liées au paramagnétisme. Ce sont aussi des biréfringences généralement beaucoup plus grandes que les effets Cotton-Mouton, toujours faibles, des autres solutions salines. Cet effet magnéto-optique devient ainsi pour les électrolytes une propriété qui peut-être facilement étudiée.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus à ce que l'on connaît sur le pouvoir rotatoire magnétique. Les faits observés ont été mis en relation avec la nature du paramagnétisme des éléments des terres rares. Rapportant d'autre part les biréfringences magnétiques à la nature des solutions salines, nous avons cherché à dégager quelques renseignements sur la nature des porteurs du moment magnétique et les variations possibles de leur anisotropie

(1) ZERNIKE, *Comm. Lab. Leiden*, **244** (1921), 28.

(2) P. LAINÉ, *C. R.*, **196** (1933), 1218, 1594.

(3) LADENBURG, *Z. f. Physik*, **34** (1925), 898 ; **46** (1928), 168.

(4) RAMAN et CHINCHALKAR, *Nature*, **128** (1931), 758, 31 octobre 1931 ; HAENNY, *C. R.*, **193**, 931 (1931), 16 novembre 1931.

optique. Il a été utile à cet égard de joindre aux mesures des biréfringences magnétiques, la détermination des moments magnétiques, ce qui a été fait par une nouvelle méthode de mesure absolue.

Ce travail a été effectué grâce aux moyens qui ont été généreusement mis à ma disposition par divers laboratoires, en particulier par le Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne et par le Laboratoire du grand Electro-aimant à Bellevue. Je tiens à témoigner à MM. les professeurs G. Urbain et A. Cotton la plus grande reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de ces recherches. Je remercie vivement M. Marquis, sous-directeur de l'Institut de Chimie ainsi que M. Billy pour leur accueil si bienveillant.

J'ai plaisir à exprimer mes remerciements à M. G. Dupouy, actuellement maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes et aux nombreux camarades qui, comme A. Goldet, ont contribué à faciliter l'exécution de ces recherches.

J'aimerais, en outre, prier M. le professeur Dutoit et M. Koetschet, administrateur des Usines Rhône-Poulenc, de trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'appui amical qu'ils ont bien voulu m'accorder.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I

Préparation et dosage des solutions

Préparation. — Les solutions aqueuses ou alcooliques ont, en général, été préparées avec les sels des terres rares de la collection de M. le professeur Urbain. Pour le cérium, de grandes quantités de nitrate céreux (quelques kilos) ont pu nous être fournies ⁽¹⁾.

On connaît toutes les difficultés que comportent la séparation des éléments des terres rares, les uns des autres. La présence des éléments voisins dans l'un d'eux peut avoir une importance extrêmement variable. Elle peut-être considérable ou négligeable suivant les propriétés du sel étudié et celles des éléments constituant les impuretés. Nous ne donnerons pas ici les valeurs exactes des biréfringences magnétiques pour tous les termes de la série de ces éléments, mais simplement l'ordre de grandeur pour chaque élément étudié. Nous avons atteint ce résultat en appréciant la pureté des échantillons à l'aide de leur spectre d'absorption de la lumière visible pris sous des épaisseurs allant jusqu'à 10 ou 20 cm.

⁽¹⁾ Ce sel nous a été donné par la Société des Produits Chimiques des Terres rares par les bons soins de M. Takvorian. Nous tenons à les remercier ici.

Les sels céreux dont nous avons pu disposer étaient remarquablement purs. Le cérium étant avec le gadolinium, les deux seuls éléments des terres rares à donner des cations trivalents absolument transparents pour toute la région visible du spectre, on peut facilement déceler par le spectre d'absorption la présence des autres terres rares qui constituent les impuretés les plus difficiles à éliminer. Nous avons constaté que nos solutions de sels céreux ne présentaient aucune absorption dans le visible. Même pour une épaisseur de liquide de 20 cm., les clichés obtenus ne portaient aucune des bandes caractéristiques des terres rares.

Nous avons étudié tout d'abord le nitrate céreux dans des solutions aqueuses de différentes concentrations ainsi qu'une dissolution de ce sel dans l'alcool. Le chlorure et l'acétate céreux ont été préparés à partir du nitrate en passant par le carbonate $(\text{CO}_3)^3 \text{Ce}^2 \text{H}_2\text{O}$. Ce sel est obtenu en portant à 100° le carbonate précipité par une solution de bicarbonate de soude saturée de gaz carbonique (1). Il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et acétique en donnant le sel correspondant. En fin d'opération le sel cérique qui a pu se former au sein de la liqueur acide a été réduit à l'aide de l'eau oxygénée dont l'excès s'élimine facilement par l'ébullition. Le nitrate double de cérium céreux et de magnésium dont nous avons également étudié la dissolution aqueuse était un produit préparé précédemment au laboratoire de M. le professeur Urbain.

Les dissolutions des sels de cérium ont été effectuées dans de l'eau distillée ou dans l'alcool absolu. Dans ce dernier cas, la solution alcoolique obtenue n'est pourtant pas entièrement anhydre puisqu'il faut tenir compte de l'eau de cristallisation du sel. Ces solutions ont été soigneusement conservées à l'obscurité dans des flacons de verre Pyrex à bouchons rodés.

(1) J. PREISS et W. DUSSIK, *Z. anorg. Chem.*, **131** (1923), 275, 286.

Dosage. — Nous avons dosé les terres rares, dans tous les cas, suivant la méthode classique qui consiste en la précipitation de l'oxalate en milieu faiblement acide par un excès convenable d'acide oxalique chaud. La filtration a lieu 12 à 24 heures plus tard. On pèse ensuite l'oxyde M^2O^3 (ou CeO^2) obtenu par la calcination en évitant dans le cas du cérium toute réduction possible de l'oxyde cérique.

Le travail effectué en ce qui concerne le cérium a demandé la mise en œuvre d'autres méthodes d'analyse permettant de déterminer la teneur exacte du cérium à l'état cérique, celle du cérium cérique, toujours très faible, et celle de l'acide libre que pouvaient contenir les diverses solutions.

Parmi les méthodes volumétriques (1) nous nous sommes fréquemment servis pour la mesure de la concentration des ions cériques de l'oxydation de ces sels par une solution de permanganate au dixième normal en milieu rendu basique par l'addition de magnésie pulvérulente. Ce titrage paraît difficile au premier abord, mais avec quelque pratique on arrive à le faire d'une façon très précise. Il a l'avantage de permettre le dosage du cérium cérique, sans avoir à diluer les solutions même concentrées, si l'on a recours à une microburette. Dans ces conditions les erreurs les plus importantes résultent de la graduation de la burette, de la lecture des divisions, elles proviennent surtout des viscosités parfois grandes des solutions cériques qu'on doit laisser couler dans la solution de permanganate basique. La précision des résultats a été notablement accrue en faisant suivre le titrage volumétrique par la pesée du même volume de la solution cérique, mesuré entre les mêmes repères, les écoulements s'étant effectués pendant des temps égaux.

Nous nous sommes rendu compte directement par titrage potentiométrique, à l'eau oxygénée de préférence, que la

(1) Voir Bourion, tome 8 du *Traité de Chimie Minérale*, publié sous la direction de M. Pascal.

teneur en sels cériques dans les solutions céreuses a toujours été très faible, et n'a jamais dépassé 0,3 o/o.

La somme des concentrations en cérium céreux et cérique a été en bon accord avec la concentration totale du cérium, déterminée par ailleurs suivant la méthode gravimétrique classique. Les teneurs en cérium céreux sont probablement exactes à moins de 0,3 o/o près.

Les sels céreux étant facilement oxydables en milieu alcalin ou même neutre, nous avons voulu éviter l'oxydation et la formation d'oxysels qui peuvent être de nature colloïdale, en faisant toujours usage de solutions plus ou moins acides.

La teneur en acide peut être connue avec une précision suffisante, si la précipitation de l'oxalate céreux ayant eu lieu au moyen d'un volume connu et en excès d'une solution titrée d'acide oxalique, on titre la liqueur filtrée par une solution connue de soude caustique. Il est nécessaire dans le cas des solutions fortement acides de faire précéder la précipitation de l'oxalate par la neutralisation partielle de l'acide libre à l'aide d'une solution titrée.

Les fortes biréfringences magnétiques des liqueurs contenant certains colloïdes paramagnétiques pouvaient faire craindre que les mesures relatives aux solutions des sels de terres rares ne soient grossièrement faussées par la présence de colloïdes.

Nous avons examiné plusieurs solutions céreuses à l'ultramicroscope Cotton-Mouton sans trouver la présence de colloïdes. Ces solutions ont d'autre part conservé après filtration sur des manchons de collodion, les mêmes biréfringences magnétiques.

II

Mesure des biréfringences magnétiques.

Les mesures de biréfringences magnétiques ont été effectuées dans l'entrefer du grand électro-aimant de l'Académie

des Sciences à Bellevue ⁽¹⁾. Les noyaux de l'électro-aimant sont en plusieurs parties; les extrémités qui se trouvent du côté de l'entrefer peuvent être coiffées de pièces polaires en ferro-cobalt. Celles qui servent à la mesure de l'effet Cotton-Mouton ⁽²⁾ se terminent par deux facettes de 250 mm. de long et 10 mm. de haut dans le cas des plus grandes pièces et de 60 mm. 5×5 mm. dans le cas des plus petites. Ces facettes verticales sont amenées en regard l'une de l'autre à 5 mm. environ du centre de l'électro-aimant. Les longues arêtes étant horizontales, le volume de l'entrefer ainsi obtenu est celui d'un parallépipède qui convient à l'introduction entre les pièces polaires d'une cuve de verre ayant la forme d'un long tube qui contiendra le liquide à étudier.

Le champ magnétique moyen auquel peut être soumis le liquide est environ de 43 000 gauss pour les grandes pièces polaires et de 50 000 gauss pour les petites.

Les cuves. — Les cuves que nous avons utilisées sont en verre. Elles doivent présenter les qualités d'une cuve polarimétrique aussi parfaite que possible de manière à permettre un bon réglage optique, malgré la distance qui sépare l'analyseur de la source de lumière monochromatique ⁽³⁾.

Le tube cylindrique qui constitue le corps même de la cuve doit avoir un diamètre suffisant pour permettre de bonnes mesures de l'ellipticité. On évite les réflexions lumineuses sur les parois du tube en diaphragmant le faisceau à l'entrée et surtout à la sortie de la cuve.

Ce tube doit pouvoir être facilement nettoyé et permettre

⁽¹⁾ A. COTTON et MABBOUX, Le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. *Bull. Rech. et Inv.*, n° 172, 1928, p. 853; A. COTTON, *C. R.*, **192** (1930), p. 1065; A. COTTON, Congrès Solvay, 1932, *Le Magnétisme*, p. 389, Gauthier-Villars, édit.

⁽²⁾ Voir A. COTTON et G. DUPUY, *C. R.*, **190** (1930), 544, 602-606.

⁽³⁾ P. LAINÉ, *Rev. d'Opt.*, **10** (1931), 255. On trouvera au sujet du montage réalisable dans l'entrefer de l'électro-aimant, de nombreux détails dans la thèse de M. Schérer. Paris, 1934.

l'élimination des moindres poussières dont on connaît l'effet néfaste. Il débouche à ses deux extrémités au centre de deux larges faces rodées parallèles entre elles, et perpendiculaires au tube. La longueur de celui-ci est un peu supérieure à 250 mm., de sorte que les deux faces terminales se trouvent placées juste en dehors de l'entrefer.

La fermeture, qui doit être bien étanche, ne doit par ailleurs introduire ni biréfringence, ni déviation du faisceau. En conséquence, nous avons utilisé des galets de verre ou le plus souvent, des couvre-objets ne présentant ni trempe appréciable ni défaut notable de parallélisme. Ils sont maintenus appliqués sur les faces rodées à l'aide d'un diaphragme de laiton par trois petites pinces en métal non magnétique qui n'exercent qu'une faible pression perpendiculaire aux lignes de forces, pressions non susceptibles de produire dans le verre une biréfringence mécanique appréciable.

Le remplissage s'effectue par une tubulure verticale et perpendiculaire au corps de la cuve. Un thermomètre donnant le cinquième de degré à tige fine, passe au travers du bouchon qui ferme le tube d'ajustage.

La position de la cuve dans l'entrefer est définie à l'aide d'une cornière pourvue d'une butée, scellée au-dessous du corps principal de la cuve. La cornière repose sur deux V fixés à un plateau en forme de T dont l'horizontalité est réglée par trois vis calantes. Le tout est porté par une colonne bien centrée dans l'entrefer et dont la tête, de hauteur réglable, peut être libre de tourner autour de l'axe vertical. Toutes les pièces métalliques sont naturellement en métal non magnétique.

Montage et réglage optique. — Nous avons utilisé les principales raies de la lumière du mercure fournie par un arc Cotton ⁽¹⁾ en faisant usage d'un monochromateur à sulfure de carbone de Pellin-Broca. L'image était formée à l'entrée de l'analyseur qui se trouvait au delà de l'entrefer.

(1) COTTON, *Journ. de phys.*, 8 (1927), 145.

Le réglage optique est facilité par la fixation des instruments d'optique, de part et d'autre de l'entrefer sur des longerons susceptibles de tourner autour de l'axe vertical passant par le centre de l'électro-aimant. Le réglage étant tout d'abord réalisé géométriquement, on le parfait empiriquement à l'aide d'un corps tel que le tétrachlorure de carbone qui ne présente que du pouvoir rotatoire magnétique et aucune biréfringence magnétique. La cuve étant remplie de ce liquide on mesure la rotation du plan de polarisation produite par le champ. L'effet Faraday ainsi observé n'est jamais que de quelques dixièmes de degré au maximum. On s'efforce alors de l'éliminer à moins de 0,03 près, par le déplacement méthodique de la source et de l'analyseur.

La lumière monochromatique est polarisée avant son entrée dans la cuve par un prisme de Glazebrook dont il faut déterminer l'orientation de façon que le plan de polarisation étant à 45° des lignes de force du champ magnétique, l'ellipticité soit maximum. Le nitrobenzène ou tout autre liquide de forte biréfringence magnétique (à l'avenir des solutions de terbium pourront être préférables), sert à réaliser cette condition en cherchant l'azimut du polariseur pour lequel la biréfringence s'annule et en le tournant ensuite de 45°.

Marche d'une mesure de biréfringence magnétique. — La cuve étant remplie du liquide à étudier en équilibre thermique avec le milieu ambiant, on met en place les lames demi-onde et quart d'onde correspondant à la longueur d'onde de la radiation adoptée. Escamotant le quart d'onde on choisit l'angle de pénombre le plus convenable et, les plages étant égales, on remet en place le quart d'onde que l'on tourne jusqu'à ramener l'égalité. La position du Glazebrook analyseur lue sur son cercle gradué lorsque l'analyseur pointe la vibration incidente en l'absence de champ, est le zéro à partir duquel on comptera les angles lus en présence du champ magnétique; ce dernier est maintenu constant par

un aide qui suit constamment les indications de l'ampèremètre et maintient constant le courant d'excitation. Il faut remarquer que la présence du fer dans l'électro-aimant contribue dans une large mesure à stabiliser le champ. Les mesures des ellipticités sont effectuées par les deux polarités du champ obtenues par l'inversion du courant. Puis on termine par une nouvelle détermination de zéro. Pour chaque mesure d'angle on pointe 5 ou 7 fois la même vibration pour faire une moyenne des valeurs lues. La différence entre la valeur moyenne des deux zéros et la valeur moyenne des deux ellipticités donne la mesure de la biréfringence d'un liquide à la température lue et pour la radiation choisie.

La biréfringence magnétique est exprimée soit simplement par la valeur de l'angle β mesuré ci-dessus, soit par le rapport b de cette biréfringence à celle du nitrobenzène prise égale à 100 dans les mêmes conditions. Nous avons admis pour le nitrobenzène le coefficient thermique $\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dt} = 1/144$ ⁽¹⁾.

Les mesures ont pu être généralement effectuées pour les trois radiations principales du mercure $\lambda = 578$, $\lambda = 546$ et $\lambda = 436$ m μ .

Mesure des variations thermiques. — La biréfringence magnétique des liquides organiques diamagnétiques est généralement encore moins sensible aux variations de température que celle du nitrobenzène qui, comme dans d'autres cas, se comporte en liquide exceptionnel. On peut donc souvent se contenter durant le temps de la mesure de la biréfringence de laisser simplement la cuve dans l'air ambiant du laboratoire.

Toutefois, il peut arriver que des différences de température entre différents points du liquide contenu dans la cuve suffisent à provoquer des différences d'indices de réfraction.

(1) COTTON et MOUTON, *Ann. Chim. Phys.*, **20** (1910), 235; A. GOLDET, *C. R.*, **197** (1933), 1612.

La cuve se comporte alors comme un prisme qui, bien que d'angle très faible, peut dévier suffisamment le faisceau lumineux pour qu'à 2 m., celui-ci ne tombe plus du tout sur le quart d'onde. Cette difficulté a pu être définitivement éliminée en utilisant le thermostat de A. Goldet (*loc. cit.*) qui est particulièrement adapté à cet entrefer. La distance entre les pièces polaires s'en trouve légèrement augmentée, la valeur de l'ellipticité relative au nitrobenzène à la température ordinaire est abaissée : pour $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ elle passe d'environ 20° à environ 15° . Nos solutions ont heureusement, dans la plupart des cas, des biréfringences assez grandes pour être encore mesurées avec une très bonne précision. Nous avons pu ainsi suivre les biréfringences magnétiques des solutions cériques et des solutions d'un sel du terbium depuis la température du laboratoire (20° env.) jusqu'à plus de 90°C en stabilisant plusieurs fois la température à $0^\circ 1$ près.

III

Mesure des coefficients d'aimantation et de leurs variations thermiques.

Dispositif expérimental. — Il était intéressant de compléter l'étude que nous avons entreprise de la biréfringence magnétique des diverses solutions de sels cériques par la détermination des moments des ions cériques susceptibles de varier si l'on tient compte des résultats d'un travail assez récent de Decker ⁽¹⁾, dans les limites plus grandes qu'on pouvait s'y attendre selon d'autres auteurs (Voir le rapport de Cabrera au Conseil Solvay 1930).

Nous avons mesuré à l'aide d'une nouvelle méthode mise au point en commun avec G. Dupouy ⁽²⁾, les susceptibilités

⁽¹⁾ H. DECKER, *Ann. d. Physik*, **79** (1926), p. 324.

⁽²⁾ G. DUPOUY et HAENNY, *C. R.*, **199** (1934), p. 781 ; HAENNY et G. DUPOUY, *C. R.*, **199** (1934), p. 843 ; G. DUPOUY et Ch. HAENNY, *J. de Phys.*, **7** (1936), p. 23.

magnétiques et les coefficients d'aimantation de ces solutions dans le domaine des températures compris entre 20° et 70° .

Cette méthode qui est applicable à tous les fluides homogènes repose, en principe, sur la mesure de la poussée magnétique que peut subir dans un champ non uniforme un corps plongé dans la solution dont on veut connaître les propriétés magnétiques. On en déduit les susceptibilités magnétiques par un calcul simple si les propriétés magnétiques du plongeur sont bien établies, si sa forme est simple et connue avec la plus grande précision dans la zone où le champ varie, et et si de plus l'une des extrémités du plongeur se trouve dans un champ intense uniforme et constant, tandis que l'autre reste dans un champ faible par rapport au premier. Le quartz faiblement diamagnétique et facile à travailler optiquement, est certainement une des substances qui remplit le mieux ces conditions. Nous avons donc fait tailler dans un bloc de quartz cristallisé un plongeur ayant la forme d'une simple règle aussi parfaitement parallélépipédique que possible, de telle manière que l'axe soit à peu près parallèle à l'axe ternaire du cristal. Nous avons pu en connaître les dimensions avec la plus grande exactitude grâce à l'étude que MM. Pérard et Bonhoure en ont bien voulu faire au Bureau International des Poids et Mesures. Nous leur adressons ici l'expression de nos remerciements.

Cette règle de dimensions approximatives $180 \times 5 \times 5$ mm. est suspendue par un fil de 0 mm. 1 environ de diamètre, au-dessous du plateau d'une balance placée hors du champ magnétique, bien au-dessus de l'entrefer. La portion supérieure du fil est en platine, la portion inférieure qui doit subir l'action du champ magnétique est en verre. La baguette rectangulaire de quartz est attachée au fil de verre à l'aide d'un petit cavalier en métal non magnétique et inattaquable aux acides ordinaires. Les pointes de ce cavalier s'engagent dans deux petits trous pratiqués sur deux faces opposées de la baguette, à 5 mm. de son extrémité, le

cavalier passant par-dessus l'extrémité de la baguette de quartz. Il est percé au centre de sa partie supérieure d'un petit trou qui donne passage au fil de verre retenu par une

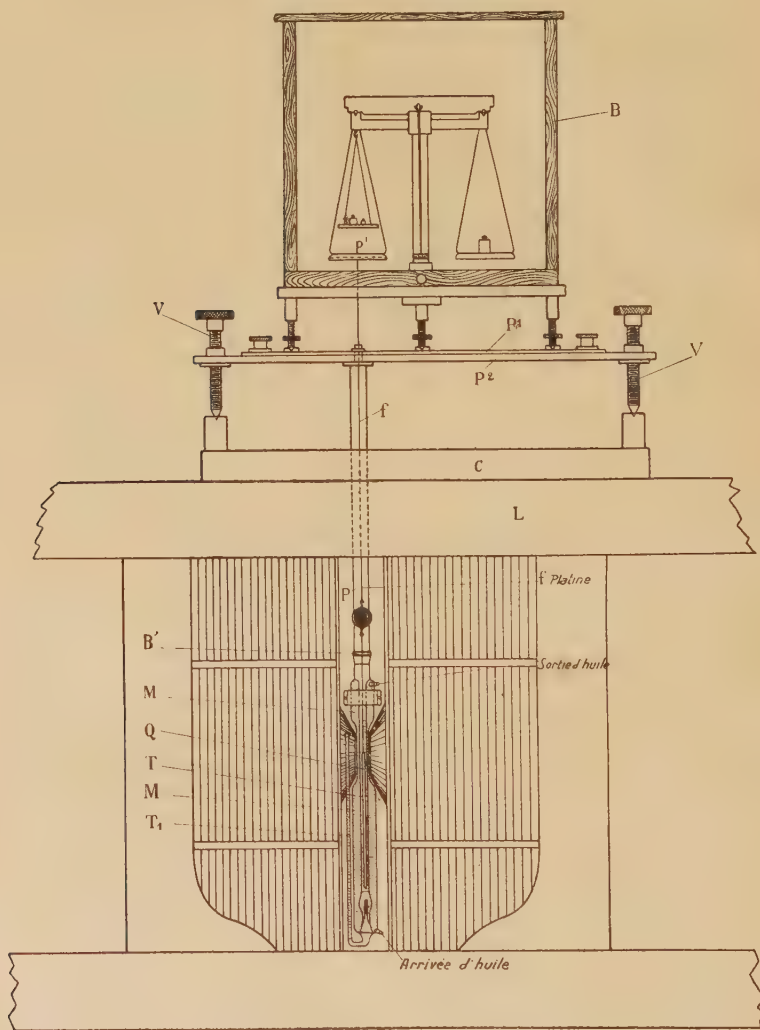


Fig. 1.

petite boule de verre qui le termine. La suspension réalise d'autant mieux les avantages d'une suspension à la Cardan qu'un petit crochet de verre dans une boucle du fil de platine constitue la liaison entre les deux fils.

Le dispositif de suspension complètement immergé se trouve dans l'entrefer dans une zone de champ constant de 20 mm. de diamètre. Cette étendue est bien suffisante pour que l'équipage qui supporte le plongeur ne puisse en sortir lors des oscillations de la balance.

Un long récipient à double paroi a été convenablement adapté à l'entrefer de la Maquette du Grand Electro-aimant de l'Académie qui a été utilisée pour ces mesures (fig. 1 et 2). C'est une sorte de réfrigérant de chimiste réalisé avec la précision convenable, aplati dans la partie supérieure qui doit s'enga-

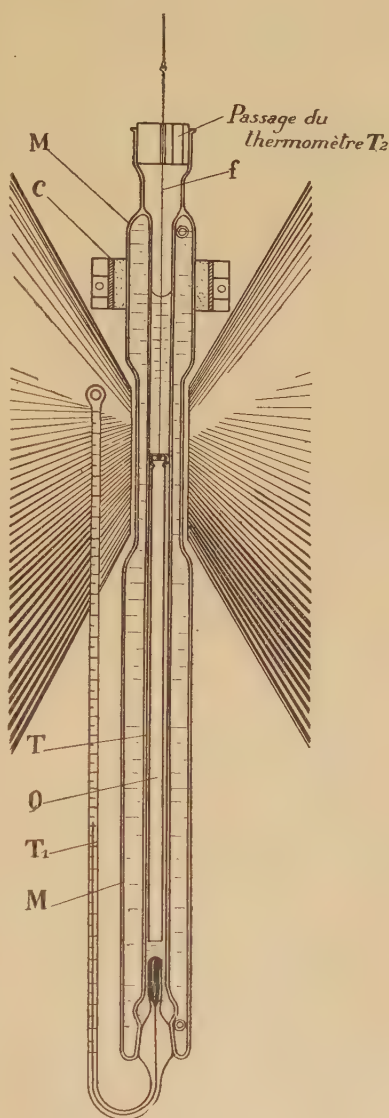


Fig. 2.

ger entre les pièces polaires. De l'huile chaude provenant d'un thermostat de 40 litres, dont la température est réglée à $0^{\circ}05$ près, est envoyée dans la double paroi par une pompe à vis. La température de la solution à étudier est bien connue à l'aide de deux thermomètres gradués à $1/10^{\circ}$ et précis à $1/20^{\circ}$. L'un à tige fine (qui n'est pas indiqué sur les figures ci-contre) est introduit au travers d'un bouchon de verre qui laisse également passer en son centre le fil de suspension (f.). L'autre (doublement coudé à angle droit) (T_1) sert en même temps de bouchon pour le bas du tube.

Cet appareillage doit être mis en place et réglé avec le plus grand soin, de manière que l'axe de la baguette soit aussi exactement que possible en coïncidence avec l'axe vertical de l'électro-aimant. Il a été nécessaire pour cela de prévoir deux plateaux P_1 et P_2 avec vis calantes V en plus des vis calantes de la balance elle-même, la longue potence P qui en descend est également ajustable ; elle se termine par une plaque de laiton où peut être vissé le collier C du tube de verre. Sa position est définie par deux ergots coniques s'ajustant dans deux trous également coniques de la plaque solidaire de P. Ce dispositif donne ainsi toutes les possibilités nécessaires à un réglage rapide et précis. Remarquons encore qu'une boule de verre pleine de mercure de quelques dizaines de grammes a été de plus intercalée sur le fil pour en abaisser fictivement le point de suspension et rendre la position de la baguette plus stable dans le champ.

Avantage de la méthode. — Cette méthode dérive, comme on voit, de la méthode du « cylindre » de Gouy qui, dans le cas d'un liquide, serait bien moins précise. On peut en effet mieux travailler les faces extérieures d'un corps solide plein tel que le quartz, que l'intérieur d'un tube ou de tout autre corps creux. Dans le cas de mesures absolues cette méthode peut être préférée à celle de Quincke dans laquelle les forces capillaires jouent un si grand rôle, trop souvent mal défini.

Les forces capillaires qui agissent ici sur le fil, toujours très faibles (2 dynes environ), présentent l'avantage de rester constantes puisque le niveau du liquide ne change pas et que d'autre part l'influence du champ est tout à fait négligeable. La précision de cette méthode pourrait être facilement accrue en utilisant non plus la maquette mais le grand électro-aimant lui-même.

Mesures du champ magnétique. — Si l'on a soin de toujours se placer dans les mêmes conditions et en particulier de faire parcourir quelques cycles d'aimantation à l'électro-aimant avant chaque série de mesure, la topographie et les mesures de champ magnétique peuvent être faites une fois pour toutes. Nous les avons réalisées par les méthodes du laboratoire de M. Cotton à Bellevue ⁽¹⁾. Nous avons constaté que les variations relatives du champ étaient de l'ordre de $1/1\,000^e$ dans une région centrale de 15 mm. de diamètre dans le plan équatorial de l'électro-aimant. Nous avons obtenu avec des pièces polaires de ferrocobalt de 6 cm. de diamètre, à 20 mm. de distance, l'électro-aimant étant excité par un courant de 300 ampères,

au centre de l'entrefer un champ de $30\,678 \pm 15$ gauss

au bas de la baguette $2\,837 \pm 5$ gauss

le champ rémanent étant de 70 gauss.

Marche d'une mesure de susceptibilité. — Le premier soin à prendre avant toute mesure de la susceptibilité d'un fluide paramagnétique est de stabiliser sa température aussi bien que possible. On fait fonctionner le thermostat de la manière habituelle puis la pompe étant en marche on attend que la température soit uniforme dans le tube et stable à moins d'un dixième de degré. A ce moment, on réalise la mesure par

(1) Voir à ce propos le rapport de MM. COTTON et DUPOUR au Congrès International d'Electricité, Paris, 1932, vol. II. DUPOUR et JOUAUST, *J. de Physique*, 1935, 6, p. 123.

quatre pesées. La première et la dernière faites en l'absence de champ donnent par leur valeur moyenne la poussée hydrostatique. Les deux autres sont effectuées pour l'un et pour l'autre sens du courant d'excitation, celui-ci ayant chaque fois la même intensité et étant maintenu bien constant pendant chaque pesée. Si la susceptibilité du liquide est plus grande en valeur relative que celle du quartz, le plongeur se comporte comme un corps fortement diamagnétique, il n'apparaît paramagnétique que si les conditions inverses sont réalisées. La poussée magnétique se déduit dans le premier cas en retranchant la poussée hydrostatique de la moyenne des pesées dans le champ, dans le second en retranchant cette dernière valeur de la poussée hydrostatique.

Nous avons effectué l'étude thermomagnétique de chaque liquide en procédant une fois pour des températures croissantes et une autre pour des températures décroissantes.

La valeur (exprimée en grammes) de la poussée magnétique f dirigée suivant l'axe de la baguette est donnée par l'expression :

$$f = \frac{1}{2} \chi_{\text{app}} (\mathcal{H}^2 - h^2) S$$

si $\mathcal{H}$ et h sont les champs magnétiques en gauss en haut et en bas de la baguette, S la section de celle-ci, χ_{app} la susceptibilité magnétique apparente, égale à la différence des susceptibilités absolues, prises par rapport au vide, de la solution (χ_s) et de la réglette (χ_1) :

$$\chi_s = \chi_{\text{app}} + \chi_1.$$

Dans le cas des solutions aqueuses ou alcoolique que nous avons étudiées, nous avons dû prendre garde à l'évaporation qui pouvait conduire à une concentration de la solution. Débutant toutes études thermomagnétiques par la mesure de la susceptibilité à une température voisine de la température ambiante nous l'avons toujours terminée pour

chaque solution par une mesure à nouveau effectuée à cette température. Seule l'identité des résultats a pu nous faire négliger l'évaporation. Pour des températures supérieures à 60° il est préférable de fermer le tube contenant la solution par un bouchon de verre rodé percé en son centre d'un trou livrant passage au fil de suspension de la baguette ou mieux comme l'a fait par la suite M. Dupouy en couvrant l'orifice supérieur du tube de deux ou trois feuilles de mica superposées, échancrées jusqu'en leur centre suivant différents rayons.

Nous avons déterminé une fois pour toutes χ_1 , la susceptibilité de la baguette en se référant à la susceptibilité magnétique de l'air, notre dispositif n'étant pas encore adapté pour les mesures dans le vide. Nous avons admis pour l'air une susceptibilité (1) :

$$\chi = + 0,029 \times 10^{-6} \text{ à } 20^\circ \text{ C.}$$

Nous avons ainsi obtenu pour le quartz cristallisé à la même température :

$$\chi_s = - 1,073 \times 10^{-6}.$$

Il est facile de tenir compte de la dilatation du quartz qui change un peu ses dimensions en se rapportant à l'eau pure, débarrassée des gaz dissous par une ébullition prolongée. Ce liquide peut aussi servir de corps de référence à diverses températures.

L'eau sert en tous cas à déterminer les densités des fluides étudiés afin de pouvoir passer des susceptibilités aux coefficients d'aimantation dont les variations thermiques permettent le calcul des moments magnétiques. Les poussées magnétiques déterminées à 1/10^e de milligramme près, ont varié de 0,15 à 0 gr. 90 suivant les solutions. Nous pensons avoir déterminé les susceptibilités avec une précision de l'ordre de 0,3 o/o pour les cas les plus défavorables.

(1) A. PICCARD, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 35, 1913, 480.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I

Biréfringence magnétique des solutions dans l'eau des sels des éléments de la série des terres rares.

Nous avons pu rapidement nous rendre compte que la biréfringence magnétique pouvait facilement s'observer pour plusieurs termes de cette série d'éléments.

Il convient tout d'abord de noter que les sels diamagnétiques du lanthane, du cérium cérique, ne donnent lieu qu'à une biréfringence magnétique très faible, comparable à celle qu'on observe pour les solutions salines ordinaires. Par ailleurs le gadolinium pourtant fortement paramagnétique ne présente pas d'effet notable, de même que le néodyme.

La rareté de certains produits n'a pas permis d'effectuer des mesures à égales concentrations ce qui aurait permis d'obtenir des valeurs mieux comparables. Mais cela ne serait vraiment utile qu'à condition de posséder les sels des divers éléments de terres rares à un état de grande pureté, condition impossible ou extrêmement difficile à remplir. Les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous donnent une idée des variations possibles de la biréfringence magnétique dans le groupe de ces éléments.

Tandis que nos mesures concernant les sels céreux ont été confirmées, pour l'ordre de grandeur tout au moins, par celles effectuées à Calcutta ⁽¹⁾, il n'en a plus été de même pour l'erbium. Disposant de divers échantillons d'erbium de différentes origines et aussi de pureté très variables, nous avons obtenu pour les plus impurs des valeurs négatives, tandis que les solutions les moins souillées d'holmium et de sels d'autres terres de la série ont donné lieu à un effet positif assez important. S. W. Chinchalkar (*loc. cit.*) utilisant des produits commerciaux a publié des valeurs négatives. Cet exemple justifie pleinement les restrictions formulées à l'égard des nombres qui suivent. Ils n'en sont pas moins intéressants puisqu'ils peuvent être mis en relation avec la nature du paramagnétisme et avec la présence d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif comme nous le verrons plus loin.

Nous désignons par b la valeur de la biréfringence rapportée à celle du nitrobenzène prise égale à 100 dans les mêmes conditions, pour des solutions dont la concentration est exprimée par C_0 en grammes d'oxyde par centimètre cube de solution. Les indices j, v, i , indiquent la lumière qui a été utilisée : j correspond à la raie jaune du mercure, $\lambda = 578 \text{ m}\mu$; v à la raie verte, $\lambda = 546 \text{ m}\mu$; et i à la raie indigo, $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. On voit dans la dernière colonne que la dispersion de la biréfringence est normale; elle est généralement plus grande que celle mesurée antérieurement par MM. Cotton et Mouton et récemment par nous à Bellevue pour une vingtaine de liquides organiques aromatiques ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Ch. HAENNY, *C. R.*, **196** (1931), 931; CHINCHALKAR, *Ind. Journ. Phys.*, **6** (1931), 681.

⁽²⁾ Résultats non publiés.

TABLEAU I ⁽¹⁾

Numéro atomique	Sels	C ₀	t° C.	b _v	β_i/β_j
57 La	nitrate	sol. sat.	ordinaire	non mesur.	
58 Ce	nitrate	0,693			
	céreux	de CeO ₂	21,0	— 59,52	1,56
59 Pr	nitrate	0,425	18,0	— 16,07	—
60 Nd	nitrate double				
	Nd, Mg	sol. sat.	ordinaire	non mesur.	—
62 Sm	nitrate	0,43	17,8	— 3,99	1,56
63 Eu	—	0,113	17,5	+ 3,11	1,38
64 Gd	chlorure	sol. sat.	ordinaire	très faible	—
65 Tb	nitrate	0,125	16,8	— 46,36	1,44
66 Dy	—	0,101	16	— 4,55	—
67 Ho	—	0,086	16	— 27,99	1,47
68 Er	—	0,090	19,5	+ 13,82	1,48
70 Yb	—	0,24	17	+ 53,48	1,45

Bien que les coefficients d'aimantation des solutions les plus paramagnétiques aient toujours paru conserver les mêmes valeurs dans les champs constants les plus intenses que l'on puisse actuellement créer, nous nous sommes demandés si les propriétés optiques mesurables avec plus de précision ne permettraient pas de déceler un début de saturation. Lors de notre travail les bobines supplémentaires maintenant capables d'augmenter notablement les champs que donnent le grand électro-aimant, n'existaient pas encore, nous avons simplement suivi les variations de la biréfringence de plusieurs solutions à la température ambiante, lorsqu'on abaisse puis relève successivement le courant d'excitation de l'électro-aimant de 50 en 50 ampères. Les résultats ainsi obtenus satisfont à la précision des mesures (1 0/0) à la loi de Cotton-Mouton. On sait, en effet, que la théorie de M. Langevin fait prévoir que, dans ces conditions, l'orientation est minime et et qu'il n'y a pas d'effet de saturation appréciable.

(1) Ce tableau a déjà été publié : CH. HAENNY, *C. R.*, **195** (1932), p. 219.

Il peut être intéressant de faire remarquer que la biréfringence magnétique peut atteindre dans les solutions des sels de terres rares des valeurs négatives bien supérieures à toutes celles observées qui ont d'ailleurs toujours été jusqu'à maintenant beaucoup plus faibles que la biréfringence magnétique positive du nitrobenzène.

On ne connaît pas exactement la solubilité des sels de terbium qui doivent être les plus solubles mais il est probable qu'on pourra avec l'un d'eux obtenir des biréfringences allant jusqu'à des valeurs quintuples de la biréfringence magnétique du nitrobenzène.

Les variations thermiques de la biréfringence magnétique du terbium ont été mesurées en même temps que celles des solutions des sels cériques ⁽¹⁾ pour lesquelles les résultats sont indiqués plus loin. La courbe relative au nitrate de terbium est donnée dans la figure 6, page 40. Les mesures qui ont été effectuées pour $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ donnent un coefficient thermique :

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dt}$$

du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour le cérium cérique, soit une valeur nettement supérieure aux plus grands coefficients obtenus dans le cas des liquides diamagnétiques (Goldet, *loc. cit.*).

Voici les résultats numériques :

$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	$t^{\circ} \text{ C.}$	β	$\frac{1}{m}$
	—	—	—
	26,15	— 9,52	
	45,1	— 7,79	95,1
	66,0	— 6,26	95,7

(1) Ch. HAENNY, *C. R.*, **199** (1934), 1207.

II

**Biréfringence magnétique
et propriétés magnétiques des solutions
de sels céreux.**

Comme nous l'avons indiqué précédemment à propos de la préparation des solutions salines, nous avons pu disposer de grandes quantités de sels céreux remarquablement purs. Les solutions de ces sels étant assez fortement biréfringentes dans le champ magnétique, elles nous ont permis d'effectuer une première étude des diverses relations qui peuvent exister entre cet effet magnéto-optique et la nature de l'électrolyte formé. Nous donnons, dans ce chapitre, les résultats obtenus à cet égard.

Etant certain de la pureté du produit, nous avons déterminé avec le plus grand soin les coefficients d'aimantation et les biréfringences magnétiques, ainsi que leurs variations avec la température. Nous avons toujours opéré sur des portions fraîches de mêmes solutions soigneusement conservées.

Composition des solutions. — Nous voulons tout d'abord définir les liqueurs avec lesquelles nous avons effectué l'en-

TABLEAU II

N° de référence	Sel	τ	H ² O	Acides ou anions
1	Nitrate	0,0701	0,8368	NO ³ : 0,093
2	—	0,1595	0,6288	NO ³ : 0,2117
3	—	0,2495	0,4192	NO ³ : 0,3312
4	Nitrate + NO ³ H	0,1404	—	NO ³ H : 0,2876
5	2(NO ³) ₂ Ce. 3(NO ³) ₂ Mg	0,234	—	—
6	Chlorure + ClH	0,1243	0,7013	Cl ⁻ : 0,1722 H ⁺ : 0,0022
7	Perchlorate + ClO ⁴ H	0,096	—	Quelques o/o de ClO ⁴ H libre
8	Acétate + CH ³ COOH	0,0589	0,559	CH ³ COO = 0,377; H ⁺ = 0,00513
9	Solution alcoolique du nitrate	0,1314	0,1014	C ² H ⁵ OH = 0,5928; NO ³ = 0,1744

semble des mesures dont les résultats suivent, en donnant leurs compositions exprimées en grammes de cérium cérique par gramme de solution (τ).

Densités des solutions. — La connaissance des densités est nécessaire pour le calcul de la biréfringence magnétique spécifique et pour celui du coefficient d'aimantation à partir des susceptibilités magnétiques mesurées. Elles ont été déterminées soit à l'aide du plongeur de quartz dans le tube adapté aux mesures thermo-magnétiques soit par la méthode du flacon à col étroit gradué, étalonné en faisant usage d'un thermostat. Elles sont en général connues à deux unités près de la 4^e décimale. Nous donnons dans le tableau III et les courbes qui suivent (fig. 3) les densités des solutions n^{os} 1,

TABLEAU III

<i>Solution aqueuse de nitrate cérique n° 1.</i>						
t° C.	24,2	25,15	36,6	51,45	61,75	
d	1,1506	1,1501	1,1446	1,1368	1,1299	
<i>Solution aqueuse de nitrate cérique n° 2.</i>						
t° C.	21,5	34,6	42,2	59,9	60,6	
d	1,4054	1,3965	1,3909	1,3812	1,3796	
<i>Solution aqueuse de nitrate cérique n° 3.</i>						
t° C.	24,7	24,8	42,4	52,55	62,05	
d	1,7735	1,7735	1,7563	1,746	1,7380	
<i>Solution de chlorure cérique n° 6.</i>						
t° C.	22,4	36,6	50,65	60,9		
d	1,3054	1,2978	1,2904	1,2850		
<i>Solution d'acétate cérique n° 8.</i>						
t° C.	22,15	25,0	38,0	50,05	61,6	69,9
d	1,1014	1,1006	1,0943	1,0881	1,0805	1,0749
<i>Solution de nitrate cérique dans l'alcool.</i>						
t° C.	23,35	24,0	35,8	49,2	60,9	
d	1,1013	1,1003	1,0875	1,0744	1,0629	

2, 3, 6, 8 et 9 pour le domaine de température qui nous intéresse.

Voici les valeurs moins exactes relatives aux autres solutions :

Nos	17°	25°
4. Nitrate + NO^3H	$d = 1,594$	$d = 1,589$
5. Nitrate double Ce + Mg	1,542	1,537
7. Perchlorate	1,305	1,300

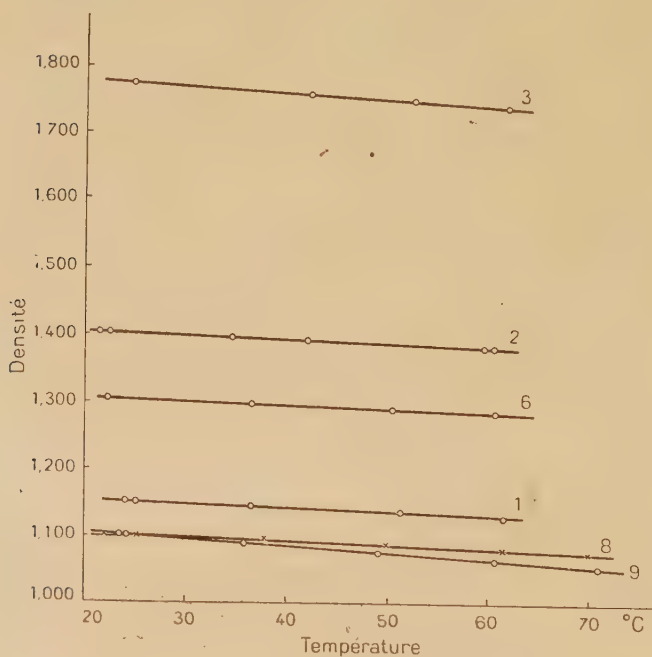


Fig. 3.

Indices de réfraction. — Nous donnons ci-dessous les valeurs des indices de réfraction relatifs aux radiations $\lambda = 546$ et $436 \text{ m}\mu$, et leurs variations thermiques de 20° à 90° pour les solutions de nitrate cériques nos 1, 2 et 3 (fig. 4).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich dont le récipient thermostatique habituellement en argent a été remplacé par un autre en or. Les diverses températures ont été obtenues par la circulation d'un courant

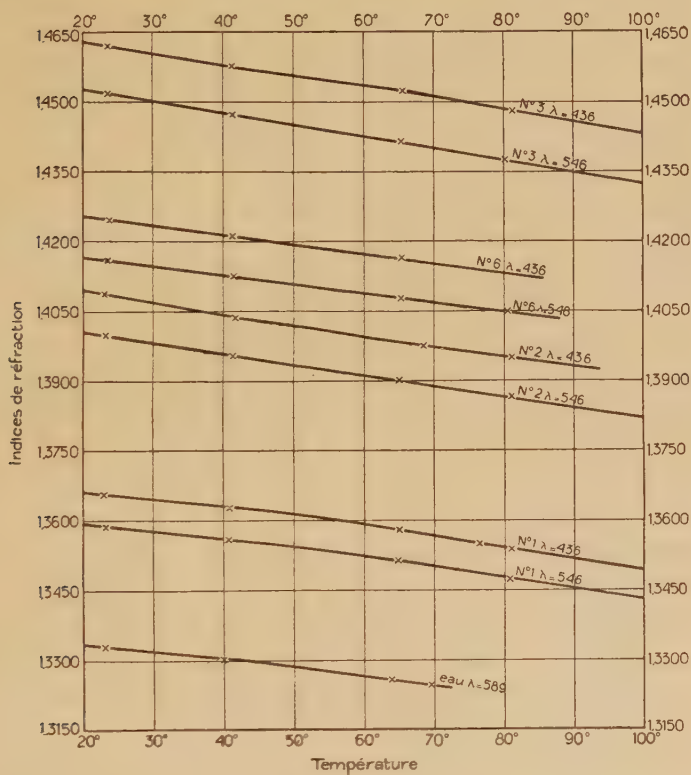


Fig. 4.

d'eau provenant d'un thermostat de 15 litres dont la température était réglable à mieux que le dixième de degré. Nous avons dû ainsi mesurer les indices de réfraction à une unité près de la quatrième décimale pour les températures inférieures à 50° et à mieux de deux unités de la quatrième

décimale pour les températures plus élevées pour lesquelles il est plus difficile d'éviter toute évaporation de la solution.

TABLEAU IV

t° C.	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	t° C.	$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	t° C.	$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	t° C.	$\lambda = 436 \text{ m}\mu$
	<i>n</i>		<i>n</i>		<i>n</i>		<i>n</i>
Solution n° 1				Solution n° 2			
23,4	1,3589	23,3	1,3657	23,2	1,3996	23,2	1,4079
40,85	1,3564	40,9	1,3631	41,2	1,3955	40,9	1,4038
65,1	1,3519	65,2	1,3584	65,2	1,3904	65,2	1,3998
81,1	1,3483	81,2	1,3547	81,1	1,3873	81,1	1,3956
Solution n° 3				Solution n° 6			
23,3	1,4515	23,3	1,4622	23,5	1,4153	23,5	1,4245
41,0	1,4473	41,0	1,4578	41,2	1,4125	41,3	1,4211
65,2	1,4416	65,3	1,4521	65,2	1,4082	65,2	1,4166
81	1,4378	81,2	1,4481	80,4	1,4056		

Biréfringences magnétiques des solutions de sels céreux. —

Nous donnons dans le tableau suivant les ellipticités calculées pour chacune des solutions à 25° C. à partir des mesures faites à des températures voisines en utilisant les coefficients thermiques indiqués plus loin.

Nous désignons par β_s les *ellipticités spécifiques* se rapportant à 1 g. de cérium céreux dissous, c'est-à-dire que $\beta_s = \frac{\beta}{C_{ce}}$ si C_{ce} est la concentration en grammes de cérium trivalent par centimètre cube de solution.

Nous avons calculé à partir des nombres ainsi obtenus les valeurs de $b_s = \frac{b}{C_{ce}}$ et les constantes de Cotton-Mouton spécifique (C_m) relative à 1 g. de cérium céreux dissous en prenant comme valeur de la constante de Cotton-Mouton du

TABLEAU V

 $t = 25^{\circ} \text{ C.}$

λ en $m\mu$	$-\beta$	$-b$	$-\beta_s$	$-b_s$	$-C_m \times 10^{12}$	β/β_j
<i>Solution de nitrate cérique n° 1 — $d = 1,1502$ $C_{Ce} = 0,0807$.</i>						
578	0,99	6,9	12,3	86	2,06	1
546	1,12	7,2	13,86	90	2,32	1,13
436	1,54	7,35	19,1	90,9	3,19	1,56
<i>Solution de nitrate cérique n° 2 — $d = 1,403$ $C_{Ce} = 0,2238$.</i>						
578	3,45	24,1	15,4	108	2,58	1
546	3,73	24,2	16,7	108	2,78	1,08
436	5,40	25,7	24,1	115	4,03	1,56
<i>Solution de nitrate cérique n° 3 — $d = 1,773$ $C_{Ce} = 0,442$.</i>						
578	7,43	52	16,8	117	2,81	1
546	7,95	51,5	17,95	116	3,01	1,07
436	11,52	54,9	26,1	124	4,36	1,55 ₅
<i>Solution de nitrate double de Ce^{III} et Mg n° 5 — $d = 1,537$ $C_{Ce} = 0,234$.</i>						
578	3,40	23,8	14,5	101	2,43	1
546	3,76	24,3	16,1	104	2,68	1,10
436	5,31	25,3	22,7	108	3,79	1,56
<i>Solution de chlorure + HCl n° 6 — $d = 1,303$ $C_{Ce} = 0,162$.</i>						
578	2,17	15,2	13,4	93,7	2,24	1
546	2,34	15,2	14,5	93,5	2,41	1,04
<i>Solution de perchlorate n° 7 — $d = 1,300$ $C_{Ce} = 0,125$.</i>						
578	1,39 ₅	9,75	11,18	78	1,86	1
546	1,53	9,9	12,26	79	2,05	1,06
<i>Solution alcoolique n° 9 — $d = 1,099$ $C_{Ce} = 0,144$.</i>						
546	1,32	8,55	9,2	59	1,53	—

nitrobenzène, $C_m = 2,53 \times 10^{-12}$ pour $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ à $16^{\circ}3$,
 en adoptant comme coefficients de dispersion ⁽¹⁾ :

$$\frac{C_m(546)}{C_m(578)} = 1,08 \qquad \frac{C_m(436)}{C_m(578)} = 1,47$$

⁽¹⁾ COTTON-MOUTON, *C. R.*, **151** (1910), 862. *Ann. Chim. Phys.*,
 [8], **20** (1910), 194.

et en faisant usage pour ce composé du coefficient thermique $m = \frac{1}{C_m} \frac{dC_m}{dt} = 1/144$ déjà indiqué.

Les constantes de Cotton-Mouton du nitrobenzène sont ainsi à 25° C. :

$$\begin{array}{cccc} \lambda = 578 \text{ m}\mu, & 546 \text{ m}\mu, & 436 \text{ m}\mu \\ - C_m 10^{12} & 2,39 & 2,58 & 3,51 \end{array}$$

Dans les conditions de mesure des résultats donnés immédiatement ci-dessous, nous avons mesuré avant et après nos essais, une biréfringence de 14°3, pour le nitrobenzène à 25° avec la lumière jaune du mercure ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$), soit pour les trois radiations utilisées :

$$\begin{array}{ccc} \lambda = 578 \text{ m}\mu, & 546 \text{ m}\mu, & 436 \text{ m}\mu \\ \beta = 14^{\circ}3 & 15^{\circ}4 & 21^{\circ} \end{array}$$

Bien que C_m se rapporte toujours à 1 g. de cérium cérique, nous constatons que la valeur de cette constante peut être assez différente pour ces diverses solutions. Il faut remarquer que nous avons non seulement admis pour le calcul, que l'effet de biréfringence était exclusivement dû au cérium mais en plus qu'il était proportionnel à la concentration.

Influence de la concentration. — La relation entre la concentration des solutions cériques et la biréfringence magnétique a préoccupé les divers auteurs qui ont travaillé sur ce sujet depuis notre première publication. Les chiffres que nous avons donnés dès le début (*loc. cit.*) peuvent se ranger sur une droite si l'on admet que toutes les erreurs possibles provenant de la mesure, du dosage et des impuretés, atteint 0°15. Mais cette relation apparaît plus nettement pour les mesures plus précises que nous avons effectuées par la suite et dont les résultats viennent d'être donnés ci-dessus.

Dans la figure 5 nous avons reporté les concentrations C_{ce} en abscisses en les exprimant en grammes de cérium par

centimètre cube de solution et en ordonnées les valeurs mesurées des ellipticités β qui représentent les biréfringences rela-

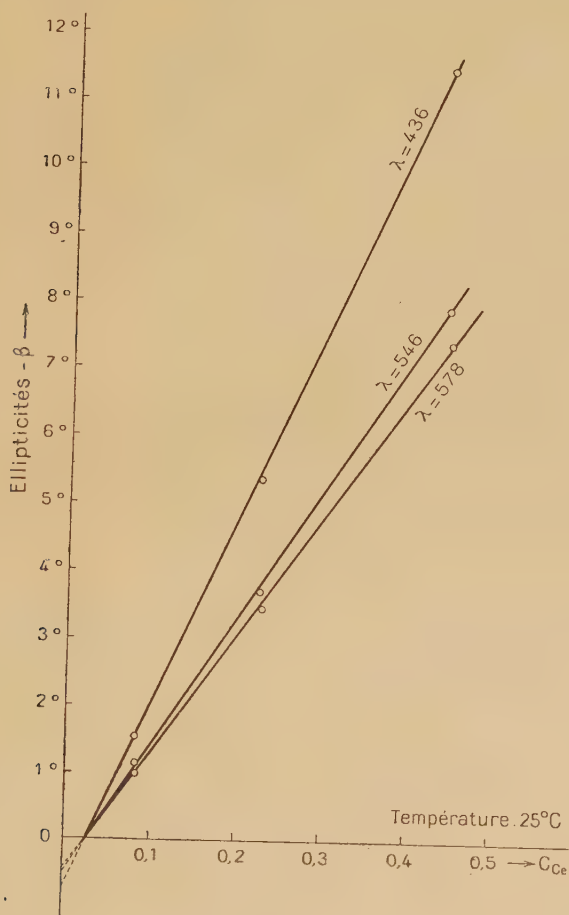


Fig. 5.

tives à une épaisseur constante de liquide. Nous voyons qu'il est facile d'assimiler dans ces conditions les courbes obtenues pour chacune des radiations à des droites qui doivent assez

exactement converger en un point, puisque le rapport de dispersion $\frac{\beta_i}{\beta_j}$ est, en effet, constamment de 1,56.

En prolongeant les droites ainsi obtenues on obtient pour $C_{ce} = 0$, c'est-à-dire pour l'eau, des biréfringences positives, ce qui est inadmissible. Ces valeurs ne pouvant vraisemblablement pas représenter la biréfringence des petites quantités d'acide nitrique libre, il faudrait admettre que la courbe cesse d'être une droite pour les solutions diluées ou que les solutions diluées de nitrate céreux sont douées de biréfringences magnétiques positives.

Ces droites valables pour les solutions concentrées sont représentées par des équations de la forme :

$$\beta = a(C_{ce} - 0,026)$$

où a peut prendre les valeurs suivantes :

$$\lambda = 578 \text{ m}\mu \quad a = 17,7$$

$$\lambda = 546 \text{ m}\mu \quad a = 19,06$$

$$\lambda = 436 \text{ m}\mu \quad a = 27,5$$

Influences diverses. — Nous avons considéré qu'il était utile d'admettre *a priori* que l'effet Cotton-Mouton des autres solutions était simplement proportionnel à la concentration en cérium céreux. L'erreur que l'on commet de ce fait sur β_s , b_s et C_m ne peut pas changer l'ordre de grandeur. On se rend ainsi compte qu'à concentrations égales les solutions aqueuses des sels d'acides forts ont des biréfringences magnétiques très voisines les unes des autres, tandis que la biréfringence magnétique de la solution alcoolique et celle de l'acétate sont considérablement plus faibles. La comparaison se fait plus facilement si l'on met en regard des biréfringences des solutions désignées par β_1 les valeurs β_2 qu'on pourrait mesurer pour la solution de nitrate céreux de même concentration en cérium céreux.

TABLEAU VI

$$\lambda = 546 \text{ m}\mu \quad t = 25^{\circ} \text{ C.}$$

Solution	β_1	β_2	$\beta_1/\beta_2 \times 100$
Chlorure cérique	2,34	2,57	91
Nitrate double de Ce et Mg	3,76	3,97	95
Nitrate + HNO_3	2,46	3,77	65
Perchlorate cérique	1,53	1,90	80
Acétate cérique	0,15	0,80	18,8
Solution alcoolique de nitrate cérique	1,32	2,27	58

On voit que la biréfringence magnétique peut non seulement varier d'un sel ou d'un solvant à l'autre, mais que l'addition d'un électrolyte étranger à une solution saline peut modifier fortement de grandeur du phénomène ⁽¹⁾. Nous voyons ici que l'addition de grande quantité d'acide nitrique abaisse considérablement la biréfringence du cérium sans que cela puisse s'expliquer par l'effet Cotton-Mouton de l'acide lui-même.

Variations thermiques. — Dans les tableaux suivants nous donnons les principales valeurs numériques qui ont servi à tracer les courbes de la figure 6, p. 40. Nous avons calculé les coefficients.

$$m = \frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dt}$$

et

$$m' = \frac{1}{\beta'} \frac{d\beta'}{dt}$$

où

$$\beta' = \frac{\beta}{d}.$$

En tenant compte de la densité, nous avons éliminé l'effet de la dilatation de la solution sur les valeurs mesurées des ellipticités.

(1) CH. HAENNY, *C. R.*, **200**, p. 56, 1935.

TABLEAU VII

*Variations thermiques
de solutions aqueuses de sels céréux.*

	t° C.	— β	d	— β'	$\frac{1}{m'}$
<i>Solution de nitrate céréux n° 1.</i>					
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	25,4	0,99	1,150	0,86	109 83,5
	49,3	0,79	1,1375	0,69	
	80,9	0,53	1,117	0,47	
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	24,3	1,13	1,1505	0,98	110 92,5
	49,3	0,89	1,1375	0,78	
	81,0	0,62	1,117	0,55 ₈	
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	24,1	1,56 ₈	1,150	1,36	102 99
	49,5	1,21	1,137	1,06	
	80,8	0,86	1,117	0,77	
<i>Solution de nitrate céréux n° 2.</i>					
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	22,4	3,55	1,404	2,53	97 101 87
	48,5	2,67	1,386	1,93	
	73,2	2,07	1,370	1,51	
	93,8	1,61	1,356	1,19	
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	22,5	3,85	1,403 ₇	2,74	100 104 105
	48,8	2,89	1,386	2,09	
	73,2	2,26	1,370	1,65	
	93,6	1,84	1,357	1,36	
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	22,5	5,55	1,404	3,96	94 96,5
	49,0	4,13	1,386	2,98	
	73,4 ₅	3,16	1,3695	2,31	
<i>Solution de nitrate céréux n° 3.</i>					
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	23,5	7,59	1,774	4,28	84,3 88 96
	47,1 ₅	5,65	1,7515	3,23	
	64,7	4,57 ₅	1,735	2,64	
	85,4	3,64 ₅	1,7155	2,12	
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	23,5	8,10 ₅	1,774	4,57	86 90,5 96,0
	47,0	6,11 ₅	1,752	3,49	
	64,6	5,02	1,735	2,89	
	85,2	4,00	1,716	2,33	

	$t^{\circ} \text{C.}$	$-\beta$	d	$-\beta'$	$\frac{1}{m'}$
<i>Solution de nitrate cérique n° 3 (suite).</i>					
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	23,5	11,87	1,774	6,69	79
	47,4	8,86	1,751	5,06	100
	65,1	7,35	1,735	4,24	96
	85,3	5,88	1,715	3,43	
<i>Solution de nitrate double de cérium et de magnésium n° 5.</i>					
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	24,2	3,44	—	—	$\frac{1}{m}$
	45,0	2,58 ₅	—	—	73,2
	69,7	1,97 ₅	—	—	92,3
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	24,4	3,67 ₅	—	—	
	44,9	2,83	—	—	79,3
	69,5	2,08	—	—	79,6
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	23,8 ₅	5,40	—	—	
	44,8	4,14	—	—	79,2

On peut constater que les coefficients m ont des valeurs voisines de $1/90$ et m' des valeurs un peu inférieures, ce qui correspond à ce qui a été indiqué précédemment pour la solution de nitrate de terbium. Ces coefficients sont bien plus grands que ceux qui avaient été trouvés pour les liquides organiques en général et dépassent nettement celui trouvé pour le nitrobenzène (dont le coefficient de $1/144$ est pourtant exceptionnellement grand).

Les courbes de la figure 6 qui peuvent se comparer à celles publiées par Cl. Munster (1) en diffèrent notablement. Nous n'avons pas retrouvé notamment une augmentation aussi forte et systématique du coefficient thermique pour les températures les plus élevées.

(1) Cl. MUNSTER, *Z. f. Physik*, 88 (1934), 593.

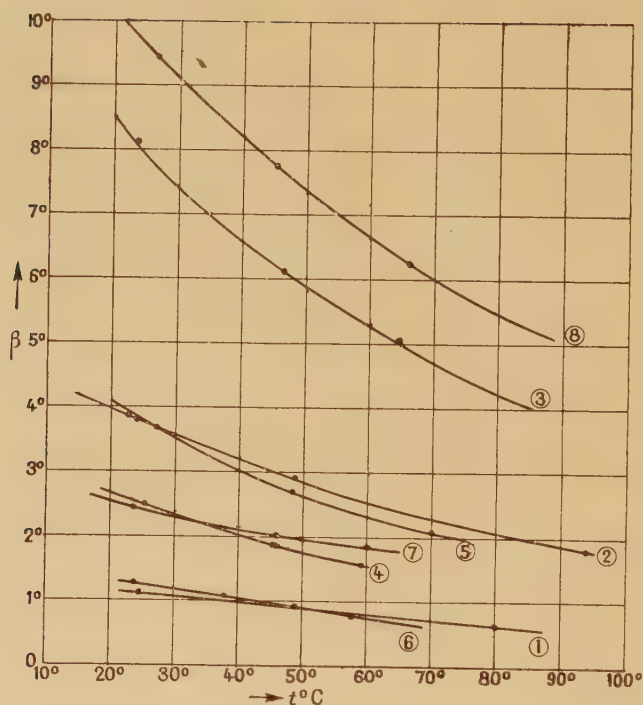


Fig. 6. — Variations thermiques de la biréfringence magnétique représentées par les ellipticités β mesurées pour $\lambda = 546 \text{ m}\mu$.

- (1) (2) (3) Solutions aqueuses de nitrate cérique, n° 1, 2, 3.
 (4) " " " " + NO^3H , n° 4.
 (5) " " " " double, Ce + Mg, n° 5.
 (6) " alcoolique " cérique, n° 9.
 (7) " aqueuse de chlorure cérique, n° 6.
 (8) " aqueuse de nitrate de terbium.

III

**Propriétés magnétiques
des solutions de sels céreux.
Calcul du coefficient d'aimantation
des ions céreux.**

Le coefficient d'aimantation du cérium céreux a été calculé en admettant les lois d'additivité qui ne sont qu'une première approximation dont on est bien obligé de faire usage. De plus, nous avons encore admis, faute de données, que les variations thermiques du diamagnétisme des constituants de la solution accompagnant le cérium, étaient négligeables ⁽¹⁾ à l'exception de l'eau, le principal d'entre eux, et pour lequel nous avons pris les valeurs indiquées par Sève ⁽²⁾.

$$\chi_{20} = -0,720 \times 10^{-6}$$

$$\chi_t = -0,720 \cdot 10^{-6} [1 + 0,00013 (t - 20)]$$

Nous avons, par ailleurs, pris pour le diamagnétisme des anions et de l'alcool les valeurs suivantes :

	— χ 10^6
NO ³ —	0,229
Cl—	0,566
HCl	0,603
CH ³ COO—	0,481
CH ³ COOH	0,526
C ² H ⁵ OH	0,744

(1) STONER. *Magnetism and Matter*, p. 253-475. Les coefficients thermiques diamagnétiques sont loin d'être toujours négligeables ; P. WEISS. *Comptes rendus*, **190** (1930), 95-98.

(2) SÈVE. *Comptes rendus du Congrès International d'Electricité*, **3** (1932), 252.

Calcul du moment. — Les points représentatifs des coefficients d'aimantation aux différentes températures de 20 à 70° se rangent sur des droites avec une précision de quelques millièmes pour chacune de nos solutions. La loi de Curie-Weiss

$$\chi(T - \theta) = \text{Const.} = C$$

se vérifie particulièrement bien dans les solutions les plus concentrées pour lesquelles les mesures sont plus précises et les approximations faites en ce qui concerne le diamagnétisme de moindre importance.

A partir de χ_M et de C_M , valeurs de χ et de C relatives aux ions-grammes cériques, on calcule le moment magnétique de l'ion, de la manière classique :

$$\mu = \sqrt{3RC_M}$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Les valeurs des moments ont été exprimées soit en magnétons expérimentaux de Weiss (n_W), soit en magnétons théoriques de Bohr (n_B) en admettant que

1 magnéton de Weiss = 1 126 u. C.G.S.E.M.

2 magnétons de Bohr = 5 564 u. C.G.S.E.M. ⁽¹⁾

Résultats. — Dans les tableaux suivants, χ représente le coefficient d'aimantation par gramme d'ions cériques dissous et d la densité.

⁽¹⁾ Dans une première note, C. HAENNY et G. DUPOUY, *C. R.*, 199 (1934) (843), nous avons admis 5589 ce qui semble maintenant d'après les travaux de Strasbourg, une valeur manifestement trop élevée.

TABLEAU VIII

t° C.	d	$\chi \times 10^6$	t° C.	d	$\chi \times 10^6$
Solution aqueuse de nitrate céreux n° 1			Solution aqueuse de nitrate céreux n° 2		
24,2	1,150 ₅	16,72 ₈	21,5	1,405 ₄	16,65 ₄
25,1 ₅	1,150 ₁	16,65 ₈	22,4	1,405 ₅	16,60 ₇
36,6	1,144 ₈	16,05 ₀	34,6	1,396 ₅	16,01 ₄
51,4 ₅	1,136 ₈	15,51 ₃	42,2	1,390 ₉	15,68 ₃
61,7 ₅	1,129 ₉	15,03 ₈	59,9	1,381 ₂	15,00 ₆
			60,6	1,379 ₈	14,97 ₉
Solution aqueuse de nitrate céreux n° 3			Solution de chlorure céreux n° 6		
23,8	1,777	16,62 ₁	22,4	1,305 ₄	17,00 ₃
24,7	1,773 ₅	16,58 ₀	36,6	1,297 ₈	16,26 ₁
24,8	1,773 ₅	16,57 ₃	50,6 ₅	1,290 ₄	15,63 ₂
42,4	1,756 ₃	15,71 ₃	60,9	1,285 ₀	15,21 ₈
52,5 ₅	1,746	15,24 ₂			
62,0 ₅	1,738 ₀	14,87 ₄			
Solution d'acétate céreux n° 8			Solution de nitrate céreux dans l'alcool n° 9		
22,1 ₅	1,101 ₄	15,86 ₈	23,3 ₅	1,101 ₃	16,59 ₃
25,0	1,100 ₆	15,76 ₇	24,5	1,100 ₃	16,53 ₄
38,0	1,094 ₃	15,12 ₇	35,8	1,087 ₅	15,92 ₅
50,0 ₅	1,088 ₁	14,60 ₈	49,2	1,074 ₄	15,33 ₈
61,6	1,080 ₅	14,05 ₁	60,9	1,062 ₉	14,85 ₈
69,9	1,074 ₉	13,88 ₅			

Nous avons obtenu pour les constantes Θ les nombres suivants :

Nos	1	2	3	6	8	9
$\Theta =$	-36,6	-45	-25	-28,1	-24	-22,9

Il ne faut peut-être pas attribuer une trop grande importance aux différences constatées entre ces valeurs, car l'effet des variations du diamagnétisme sous-jacent et du diamagnétisme des constituants autres que le cérium qui n'ont pu être éliminées, est de nature à les influencer. Nous pouvons remarquer que les variations de Θ avec la concentration ne

sont pas ici parallèles à celles observées par J. Liquier-Milward ⁽¹⁾ pour les solutions du *chlorure* céréux.

Les moments que nous avons calculés sont les suivants :

	Nos 1	2	3	6	8	9
n_W .	12,40	12,49	12,14	12,31	11,82	12,08
n_B .	2,51	2,53	2,46	2,49	2,39	2,44

Le moment du cérium de l'acétate céréux, le plus bas de tous est un peu inférieur à 12. Les autres sont compris entre 12 et 12,5, celui relatif à la solution alcoolique étant parmi eux le plus petit. Ces différences sont peut-être en relation avec la nature des électrolytes qui, par ailleurs, présentent des propriétés magnéto-optiques très différentes, mais il est impossible d'en conclure quoique ce soit sur un nombre d'expériences aussi restreint. De toutes manières n'ayant pas retrouvé les valeurs aussi basses que celles de Decker (*loc. cit.*), il paraît certain que les variations du moment des ions céréux libres ou combinés sont très faibles par rapport à celles de l'effet magnéto-optique.

Ces nombres s'accordent avec les autres déterminations expérimentales ⁽²⁾ dont la plus récente est celle de Mlle Serre ⁽³⁾ à Strasbourg. Ils confirment de plus les valeurs des moments efficaces calculées théoriquement soit par Hund ($n_B = 2,54$), soit par Van Vleck et Frank ⁽⁴⁾ ($n_B = 2,56$).

⁽¹⁾ J. LIQUIER-MILWARD, *Proc. of Physical Society*, **47** (1935), 559.

⁽²⁾ de ST. MEYER et d'autres auteurs, voir CABRERA. Rapport du Congrès Solvay, *Le Magnétisme* (1932), p. 81.

⁽³⁾ Mlle SERRE, *Bull. de la Soc. Franç. de Physique* (1^{er} mars 1935), 355 et tout récemment, *Journal de Physique*, **6** (1935), 336.

⁽⁴⁾ VAN VLECK. *The Theory of the electric and magnetic susceptibilities*; VAN VLECK et A. FRANK, *Phys. Rev.*, **34** (1929), 1494, 1625 et A. FRANK, *Phys. Rev.* (1932).

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION

I

Considérations théoriques. — Bien qu'étant de l'ordre de grandeur des effets Cotton-Mouton des liquides organiques aromatiques, les biréfringences que nous avons mesurées ne se rapportent qu'à des solutions de sels simples, c'est-à-dire à des liquides constitués de petites particules : ions, molécules, ions ou molécules solvatées, agglomérations ioniques ou moléculaires de toutes espèces. Elles représentent pour ce genre de liquides des effets de biréfringences magnétiques bien différents en grandeur, et en caractères aussi, de celles toujours très faibles que l'on a pu mesurer pour toutes les solutions salines habituelles, dia- ou paramagnétiques.

Appartenant à des sels d'éléments de terres rares, elles ne constituent toutefois pas une propriété générale des éléments de cette famille. Les sels des éléments de terres rares diamagnétiques en sont, tout d'abord, dépourvus. Ensuite, parmi les éléments paramagnétiques eux-mêmes, quelques-uns ne présentent que des biréfringences extrêmement faibles pour lesquelles nous ne savons si elles sont d'origine dia- ou paramagnétique. Nous ne pouvons le savoir que pour les fortes biréfringences qui apparaissent de prime abord liées au paramagnétisme puisqu'elles ne se sont jamais ren-

contrées par ailleurs pour les sels diamagnétiques dont on a étudié les dissolutions à ce point de vue ⁽¹⁾.

La théorie de la biréfringence magnétique telle qu'elle a été développée en 1910 par Langevin (*loc. cit.*) ne diffère pas essentiellement que le fluide soit dia- ou paramagnétique.

Elle n'en diffère pas du tout si le moment magnétique permanent est libre de s'orienter indépendamment du porteur. On peut même dire que dans ce cas le paramagnétisme ne donne lieu à aucune espèce de biréfringence magnétique particulière et que l'effet Cotton-Mouton observé n'est qu'une conséquence exclusive du diamagnétisme sous-jacent. C'est ainsi que peuvent s'expliquer bon nombre de résultats obtenus pour les sels paramagnétiques des séries de transitions telle que celle du fer.

Une biréfringence paramagnétique ne se superpose à une biréfringence diamagnétique que si le moment magnétique permanent et le porteur sont rigidement liés l'un à l'autre. Il suffit alors de considérer que la présence du moment magnétique permanent constitue en elle-même une anisotropie magnétique bien supérieure à toutes celles que l'on connaît dans le cas du diamagnétisme. Le champ magnétique extérieur a par suite, un effet d'orientation beaucoup plus considérable dans ce cas que pour toutes les molécules organiques diamagnétiques et si l'anisotropie optique des porteurs de moment était de grandeur comparable à celle des molécules aromatiques, les effets de biréfringences atteindraient des valeurs considérables.

Les anisotropies optiques relatives aux sels* des terres rares doivent être comme celles relatives aux sels des métaux

(1) Les recherches que nous avons effectuées dans ce sens ne nous ont pas conduit à la mesure de grandes biréfringences, citons que le sel de Mohr $\text{SO}^+\text{Fe}(\text{SO}^+)(\text{NH}^+)_6\text{H}_2\text{O}$ donnent des solutions aqueuses dont la biréfringence pourrait être étudiée.

communs, beaucoup plus petites que celles des molécules à noyaux benzéniques, en sorte que la grandeur des biréfringences mesurées peut davantage être considérée comme résultant des propriétés magnétiques extraordinaires de certains éléments de cette série que de propriétés optiques exceptionnelles.

En attribuant aux propriétés magnétiques et optiques des particules biréfringentes, les éléments de symétrie d'ellipsoïdes de révolution suivant la proposition de Langevin (molécule ou modèle de Langevin), on aboutit théoriquement à une seule formule générale pour la biréfringence magnétique. Si l'on désigne par a et par b les polarisabilités optique et magnétique dans un système d'axes dont l'un est en coïncidence avec l'axe optique de la particule et par μ_1, μ_2, μ_3 , les projections du moment magnétique permanent μ sur ces mêmes axes, on obtient pour la biréfringence magnétique l'expression théorique suivante :

$$C_m = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{2\lambda n} \frac{\theta_1 + \theta_2}{2\gamma} \quad (I)$$

où n est l'indice de réfraction hors du champ pour la lumière considérée et où γ représente la polarisabilité optique également hors du champ :

$$\gamma = \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}$$

θ_1 et θ_2 sont deux termes qui correspondent chacun à l'effet du dia- et du paramagnétisme.

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)] \quad (II)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)] \quad (III)$$

La formule I peut donc se mettre sous une autre forme si l'on fait usage de la relation de Lorentz Lorenz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot N\gamma$$

où N représente le nombre de molécules dans 1 cm³. En appelant M le poids moléculaire, on obtient :

$$C_m = \frac{\pi}{3\lambda M} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} d \cdot (\theta_1 + \theta_2) \quad (IV)$$

et en posant que :

$$\frac{\theta'_1}{T} = \theta_1 \quad \frac{\theta'_2}{T^2} = \theta_2,$$

$$C_m = \frac{\pi}{3\lambda M} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} d \left(\frac{\theta'_1}{T} + \frac{\theta'_2}{T^2} \right). \quad (V)$$

On voit, par cette formule, que la biréfringence magnétique dépend en plus des anisotropies moléculaires exprimées dans θ'_1 et θ'_2 , de la température, de l'indice de réfraction et de la densité du fluide.

Le terme θ_2 qui s'annule dans le cas du diamagnétisme, prend au contraire dans le cas d'un effet paramagnétique une importance prépondérante.

La vérification quantitative qui peut être tentée moyennant quelques hypothèses supplémentaires quand il s'agit de fluides purs, devient plus difficile pour les mélanges et pratiquement impossible lorsqu'on a affaire à des milieux aussi complexes que des électrolytes.

On aurait pu s'attendre à ce que l'orientation étant plus grande pour l'effet paramagnétique que pour l'effet diamagnétique la loi de Cotton-Mouton se trouve mise en défaut par suite d'un début de saturation. Puisque ce n'est pas le cas, la théorie reste donc valable dans les conditions où nous avons opéré.

Les variations thermiques de l'effet de Cotton-Mouton des liquides organiques se sont révélées (Goldet, *loc. cit.*) extrêmement variables d'un liquide à l'autre. Relativement grandes (1/144) pour le nitrobenzène elles sont beaucoup

plus petites ($1/200$ - $1/400$) pour la plupart des liquides aromatiques doués de fortes biréfringences. Diminuant pour ainsi dire toujours avec la température (voir les cas exceptionnels dans les travaux de Lucas), les biréfringences diamagnétiques ne peuvent être avec exactitude inversement proportionnelles à la température absolue puisqu'il faut aussi tenir compte des variations thermiques de l'indice de réfraction, de la densité ou éventuellement de celles des grandeurs a et b .

Même en négligeant le terme θ_1 dans le cas des biréfringences paramagnétiques et en considérant μ comme constant, on ne peut pour des raisons analogues à celles énoncées ci-dessus considérer cet effet optique paramagnétique comme une fonction simple de la température.

La température absolue intervenant au carré dans le dénominateur de l'expression de θ_2 , son influence sur l'effet paramagnétique doit être plus grande que sur l'effet diamagnétique. Les coefficients de variations thermiques que nous avons trouvés pour tous les sels céreux et pour le nitrate de terbium sont en effet, considérablement plus grands que ceux que l'on mesure pour les liquides organiques diamagnétiques. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour l'effet Kerr dans le cas des molécules à moments électriques permanents (m du nitrobenzène = $1/68$) ⁽¹⁾.

Nous allons dans la suite tout d'abord tenter de comprendre un peu le sens des résultats obtenus pour les divers sels céreux dissous dans différentes conditions. Après quoi il nous sera plus facile d'interpréter les biréfringences magnétiques relatives aux différents termes de la série des éléments des terres rares.

(1) COTTON-MOUTON, *Ann. Chim. Phys.*, loc. cit.

II

Sur les variations de la biréfringence magnétique dans les solutions de sels céreux.

Etant donné la complexité du milieu liquide que constituent les électrolytes, nous ne saurions tirer des quelques résultats donnés précédemment, des conclusions importantes au sujet de la constitution des solutions des sels céreux.

Nous voulons simplement tenter de caractériser la nature de celles des particules qui, au sein du liquide, sont avant tout responsables du phénomène de biréfringence magnétique. Remarquons tout d'abord que cette propriété varie fortement avec la nature du sel ou celle de la solution, tout en gardant toujours le même signe. Le moment magnétique étant pratiquement constant, nous pouvons admettre comme constante aussi l'anisotropie paramagnétique qui intervient d'une manière prépondérante dans l'anisotropie magnétique totale. Cela facilite l'interprétation des faits.

Il est impossible de calculer les biréfringences et même de savoir exactement la grandeur des anisotropies optiques. Il faudrait pour cela connaître l'orientation réciproque des ellipsoïdes qui représentent les anisotropies. Dans notre cas il faudrait pouvoir mesurer l'angle du moment permanent μ avec l'axe optique de la molécule. La connaissance de cet angle est primordiale.

En considérant la formule V on voit qu'il est possible d'exprimer de la manière suivante la biréfringence magnétique d'un mélange de liquides biréfringents d'indice n , chacun des constituants étant caractérisés par C_{mi} et n_i , si v_i est le volume de chacun d'eux dissous dans un volume v du mélange,

$$C'_m = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{v_i}{v} \frac{n_i C_{mi}}{(n_i^2 + 2)^2}$$

Comme l'expression $\frac{(n^2 + 2)^2}{n}$ est une fonction très peu sensible aux variations de n , sa valeur reste pratiquement constante dans la plupart des cas en particulier pour toutes les solutions des sels cériques étudiés ici.

Les valeurs $\frac{(n^2 + 2)^2}{n}$ des solutions nos 1, 2, 3 sont données ici à titre d'exemples pour montrer l'ordre de grandeur des fluctuations possibles pour des solutions de diverses concentrations à différentes températures.

$\lambda = 546 \text{ m}\mu$		25°		50°	
		n	$\frac{(n^2 + 2)^2}{n}$	n	$\frac{(n^2 + 2)^2}{n}$
Solution de nitrate cériques	N° 1.	1,3588	10,88	1,3547	10,86
	N° 2.	1,3993	11,195	1,3937	11,6
	N° 3.	1,4512	11,62	1,4452	11,57

La biréfringence du mélange doit donc théoriquement suivre à très peu de chose près une loi d'additivité si la biréfringence des constituants ne se trouve pas modifiée.

Dans le cas des solutions cériques, on sait que le cérium ayant l'effet magnéto-optique de beaucoup le plus grand on peut négliger les biréfringences des autres constituants et la constante de Cotton-Mouton de la solution se trouve uniquement exprimée au moyen de l'indice de réfraction de la solution et des constantes caractéristiques des particules biréfringentes : n_1 , C_{m1} , v_1 .

$$C'_m = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{v_1}{v} \frac{n_1 C_{m1}}{(n_1^2 + 2)^2}.$$

Les valeurs de C'_m étant à de fortes concentrations tout au moins, proportionnelles à la concentration exprimée en grammes par centimètre cube de solution (donc proportionnelles à $\frac{v_1}{v}$) la constante C_{m1} doit conserver une même valeur. La dis-

solution n'amenant pas grand changement dans le volume total, C_{m_1} est essentiellement fonction des valeurs de θ_1 et θ_2 .

Nous avons vu, en outre, que pour des teneurs égales en cérium, les solutions du chlorure, du sel double de cérium et de magnésium présentent des biréfringences magnétiques non seulement du même ordre de grandeur, mais même très voisines de celles des solutions de nitrate. Il faut donc considérer que, pour chacune d'elles, cet effet magnéto-optique doit être celui de mêmes particules qui ne peuvent être que des ions céreux. Il est évident que des molécules différentes si elles étaient biréfringentes, comme l'admet Cl. Munster (*loc. cit.*), ne sauraient l'être exactement de la même manière en donnant lieu à des mêmes ellipticités. Cette propriété de biréfringence magnétique, commune à toutes les solutions de sels d'acides forts paraît s'accorder avec la théorie de la dissociation totale.

Nous constatons que les conditions physico-chimiques qui sont réputées comme agissant dans le sens d'une diminution de la liberté du cation, modifient fortement la valeur de la biréfringence. La valeur de C_{m_1} diminue par l'addition d'acide nitrique en quantité massive à la solution aqueuse du nitrate (¹). Elle diminue de même si ce sel est dissous dans l'alcool, elle est un peu plus faible dans le cas du perchlorate et surtout dans le cas de l'acétate (dont la solution est, il est vrai, assez diluée). Cet abaissement de la biréfringence propre du cérium peut résulter soit d'une diminution de l'anisotropie optique, soit d'un changement de l'orientation de l'ellipsoïde optique par rapport au moment magnétique permanent. Il paraît difficile d'interpréter ces faits par le changement des propriétés physiques de mêmes particules; il est plus probable que ces propriétés physiques diffèrent.

(¹) HAENNY. *C. R.* 196 (1933), 1297. Cette observation a été rapprochée par H. Ollivier des résultats obtenus dans l'étude du pouvoir rotatoire par Charles Ollivier (voir H. OLLIVIER, *Bulletin de la Soc. fr. de Phys.*), 7 juillet 1933.

rentes correspondent à l'existence pour ces dernières solutions, de particules différentes aussi : molécules ou complexes plus ou moins stables dont il ne faut pas exclure ceux formés par la fixation des molécules du solvant sur le cation.

III

Loi des variations thermiques.

On peut déduire une loi des variations thermiques en s'appuyant sur les considérations théoriques exposées plus haut. L'expression V peut être mise sous la forme :

$$\frac{C_m}{d} T = \frac{\pi}{3M} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \theta'_1 + \frac{\pi}{3M} \frac{(n^2 + 2)^2}{n\lambda} \theta'_2 \frac{1}{T} . \quad (\text{VI})$$

Pouvant, comme nous savons, facilement négliger les variations thermiques de $\frac{(n^2 + 2)^2}{n}$, on peut considérer l'expression VI comme étant de la forme :

$$\frac{C_m}{d} T = a + b \frac{1}{T}$$

ou, ce qui revient au même :

$$\beta_s T = a + b \frac{1}{T} .$$

Ces formules ont été établies comme l'on sait, sur la base de la loi de Curie. Les solutions cériques suivant la loi de Curie-Weiss, il convient d'introduire celle-ci au lieu de la précédente. Nous sommes ainsi conduits à une expression de la forme :

$$\beta_s T = a + b \frac{1}{(T - \theta)}$$

où θ représente le point de Curie. Le produit $\beta_s T$ doit donc varier linéairement par rapport à $\frac{1}{(T - \theta)}$. C'est ce que nous trouvons avec une exactitude convenable en faisant usage

des valeurs de θ déterminées dans notre étude thermomagnétique (voir p. 43). Les droites obtenues sont représentées sur la figure 7.

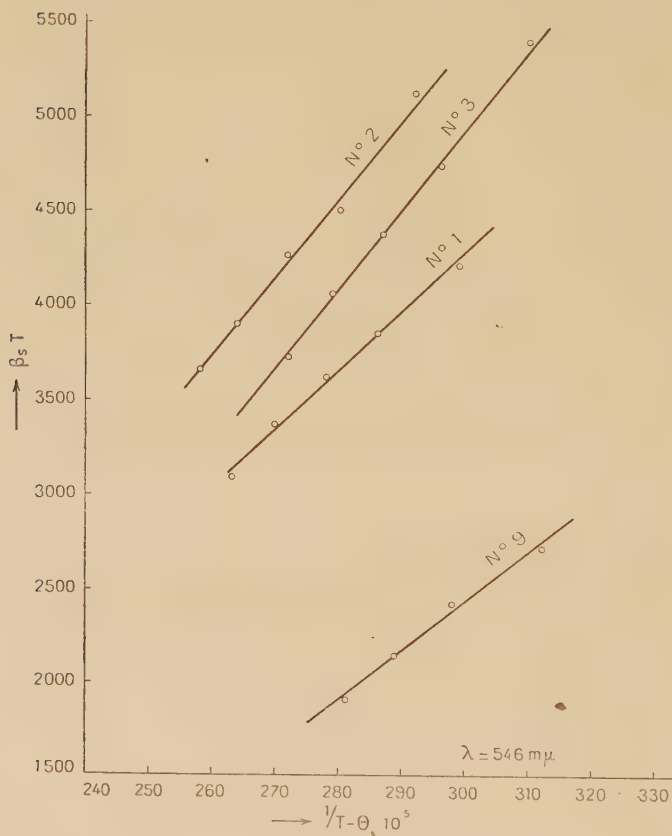


Fig. 7.

Nous ne pensons pas trouver entre les propriétés magnétiques et magnéto-optiques un désaccord semblable à celui signalé par Lainé (*loc. cit.*). La biréfringence paramagnétique se comporte plutôt d'une manière analogue au pouvoir rotatoire paramagnétique qui suit lui aussi pour le cérium

une loi dérivée de celle Curie-Weiss, comme l'ont montré les travaux de H. Ollivier ⁽¹⁾.

On constate que les droites relatives aux solutions, nos 2 et 3 sont assez exactement parallèles. Ce qui correspond à une même valeur de b dans les deux cas. Ce fait tend à confirmer l'interprétation donnée du phénomène de biréfringence magnétique dans les solutions concentrées du nitrate céreux, à savoir, que cet effet magnéto-optique paraît essentiellement dû à des ions dont l'anisotropie optique resterait sensiblement constante pour un large domaine de la concentration, si toutefois les variations possibles ne sont pas compensées par celles de l'orientation de l'ellipsoïde optique par rapport au moment permanent.

IV

La biréfringence magnétique dans la série des éléments des terres rares.

Les biréfringences magnétiques que nous avons mesurées pour cette série d'éléments se rapportant toujours à des sels d'acides forts, il est raisonnable, d'après ce que nous savons au sujet des sels céreux, de les attribuer aux ions métalliques sans faire intervenir en première approximation tout au moins, la nature de l'anion. On peut aller plus loin et admettre également que les effets sont proportionnels à la concentration des ions métalliques, ce qui permet de calculer à partir des données expérimentales du tableau de la page 26. Nous avons calculé en plus de la constante C_m spécifique ⁽²⁾, les ellipticités équivalentes, c'est-à-dire les ellipticités relatives à 1 ion-gr. d'élément des terres rares par litre de solution. Ces ellipticités sont indiquées comme pré-

(1) H. OLLIVIER, *C. R.*, **191**, (1930), 130.

(2) Constante de COTTON-MOUTON d'une solution contenant 1 gr. de l'élément de terre rare par cm^3 .

cédemment en pour cents de celle du nitrobenzène dans les mêmes conditions de mesure. Elles sont désignées par b_e .

n_w = moments magnétiques en magnéttons de Weiss.

L = nombre quantique azimutal.

TABLEAU IX

$$\lambda = 546 \text{ m}\mu.$$

	Température	b_e	$C_m \times 10^{12}$	n_w	L
La+++	ordinaire	0	—	0	0
Ce+++	21,0	— 14,8	— 2,80	12,5	3
Pr+++	18,0	— 6,25	— 1,2	17,9	5
Nd+++ et magnésium	ordinaire	0	—	18,0	6
Sm+++	17,8	— 1,62	— 0,29	7,6	5
Eu+++	17,5	+ 4,84	+ 0,86	18,0	3
Gd+++	ordinaire	0	—	39,0	0
Tb+++	16,8	— 67,9	— 11,6	47,9	3
Dy+++	16	— 8,4	— 1,38	52,2	5
Ho+++	16	— 61	— 10,1	52,0	6
Er+++	19,5	+ 29,4	+ 4,7	47,0	6
Yb+++	17	+ 44	+ 6,87	21,6	3

On se rend facilement compte que ces biréfringences magnétiques plus ou moins grandes, tantôt d'un signe, tantôt de l'autre, ne suivent pas du tout dans cette série d'éléments les valeurs des moments magnétiques μ inscrits dans la quatrième colonne du tableau ci-dessus, mais on observe un certain parallélisme entre les biréfringences magnétiques et les valeurs de L qui sont une mesure de la part du moment orbital dans le moment total ⁽²⁾.

L'absence de biréfringence magnétique pour des valeurs de

⁽¹⁾ HUND, *loc. cit.*; GÆRTER, Paramagnetische Eigenschaften von Salzen. *Harlem* (1932), 45.

⁽²⁾ Chinchalkar a tout récemment publié un mémoire (*Phil. Mag.*, 20 (1935), 856) dans lequel il rapproche, sur la base de nos mesures, la biréfringence négative du cérium de celle du terbium, et l'effet positif de l'euprium de celui de l'ytterbium.

L différentes de zéro peut s'expliquer par la valeur de l'angle entre le moment magnétique permanent et l'axe optique de la molécule de Langevin ou si l'anisotropie optique de l'ion est extraordinairement faible.

Les propriétés magnétiques du gadolinium ne peuvent s'expliquer que par une complète indépendance d'orientation entre le moment magnétique dû aux spins électroniques et l'atome ou l'ion porteur du moment. Il est donc normal dans ces conditions que les sels forts d'un tel élément ne présentent aucune biréfringence paramagnétique contrairement à ce qu'avaient annoncé Raman et Chinchalkar (*loc. cit.*). L'absence de cette propriété correspond par ailleurs à la nature exclusivement diamagnétique de l'effet Faraday qu'il présente. On sait en effet que l'orientation paramagnétique du porteur se traduit (Ladenburg, *loc. cit.*) dans un pouvoir rotatoire paramagnétique anormal, par son signe négatif et par ses variations thermiques particulièrement grandes. Chinchalkar (*loc. cit.*) indique que le gadolinium ne donne qu'un faible pouvoir rotatoire positif donc d'origine exclusivement diamagnétique.

L'absence de biréfringence magnétique du néodyme peut par contre s'expliquer d'une autre manière en rendant cette fois responsable non pas la nature du paramagnétisme, mais les propriétés optiques. Cet élément n'a pas comme l'indique la valeur de L, un moment résultant exclusivement des spins, il présente le pouvoir rotatoire magnétique caractéristique de l'orientation paramagnétique du porteur⁽¹⁾. L'ion de néodyme ou la particule dont il fait partie s'oriente donc comme le moment magnétique permanent, mais son anisotropie optique ne peut être décelée macroscopiquement. On peut comparer ce cas à celui des alcools, des éthers-oxydes des acides et des éthers-sels qui bien qu'ayant des moments

(1) GERTER, *Phys. Zeit.*, **34** (1933), p. 238. L'effet Faraday relatif aux Ce, Pr, Nd, suit une loi de Curie-Weiss.

électriques permanents assez importants n'ont pas d'effet Kerr très grand. Dans les deux cas on peut admettre que la direction du moment permanent est plus ou moins oblique par rapport aux axes optiques moléculaires. Il est probable qu'un effet de biréfringence paramagnétique deviendrait facilement mesurable si le néodyme se trouvait engagé dans une combinaison organique aromatique non susceptible d'être dissociée par le solvant.

Le cérium présente à la fois un pouvoir rotatoire paramagnétique comme l'ont montré H. Ollivier et Mlle J. Pernet ⁽¹⁾ et une biréfringence paramagnétique.

Le pouvoir rotatoire magnétique étant une propriété plus apparente que la biréfringence magnétique on peut s'attendre à trouver l'effet Faraday paramagnétique toutes les fois que le moment magnétique est rigidement lié à son porteur. Ce n'est que parmi ces corps qu'il faut rechercher l'effet Cotton-Mouton paramagnétique. Ces faits paraissent bien cohérents et l'on peut considérer le phénomène de biréfringence paramagnétique comme une confirmation de la théorie des anomalies du pouvoir rotatoire magnétique de Ladenburg basée sur l'orientation paramagnétique du porteur. La grandeur des biréfringences dans le cas des terres rares en fait une propriété facile à étudier dans les champs magnétiques habituellement créés dans les laboratoires. Pouvant atteindre pour le terbium le quintuple de celle du nitrobenzène, elle devient intéressante non seulement pour l'étude de l'effet magnéto-optique lui-même mais également pour l'étude des électrolytes.

⁽¹⁾ OLLIVIER, *C. R.*, **191** (1930), 130; Mlle J. PERNET, *C. R.*, **195** (1932), 376.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

Comme on pouvait s'y attendre d'après la nature du paramagnétisme de certains éléments des terres rares, nous avons pu mesurer des biréfringences magnétiques extrêmement importantes pour la plupart des termes de cette série d'éléments, étudiés sous la forme de sels d'acides forts en solutions aqueuses. Ces biréfringences magnétiques positives ou négatives s'accordent avec l'existence d'un moment magnétique orbital et par suite avec les observations faites sur le pouvoir rotatoire paramagnétique et la théorie qu'en a donné Ladenburg.

Certains éléments tels que le terbium sont susceptibles de donner, en solution concentrée, des effets Cotton-Mouton paramagnétiques qui doivent pouvoir atteindre jusqu'au quintuple de l'effet diamagnétique du nitrobenzène. C'est-à-dire que ces solutions peuvent être précieuses pour l'étude du phénomène magnéto-optique lui-même aussi bien que pour celle des électrolytes.

Le rapport des biréfringences magnétiques pour $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ et $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ est constamment de 1,56 pour divers sels céreux. Il peut varier dans d'assez grandes limites d'un élément à l'autre de cette série, en correspondant toujours à une dispersion normale.

Ces biréfringences suivent à la précision des mesures près la loi de Cotton-Mouton expérimentalement établie pour les liquides diamagnétiques. Nous en avons conclu à l'absence

d'un effet de saturation dans les champs magnétiques utilisés, c'est-à-dire jusqu'à 50 000 gauss.

Le cérium à l'état cérique, le lanthane, tous deux diamagnétiques, ne présentent que de faibles biréfringences magnétiques, du même ordre de grandeur que celles généralement observables pour les solutions salines étudiées jusqu'à maintenant.

Le cérium céreux doué d'une forte biréfringence magnétique négative dans les sels d'acides forts, perd plus ou moins cette propriété dans les sels d'acides faibles, sous l'influence de grandes quantités d'acide libre ou si le sel d'acide fort est en dissolution dans l'alcool.

Nos résultats nous ont permis d'attribuer la biréfringence magnétique dans le cas des solutions céreuses étudiées, aux ions Ce^{+++} plutôt qu'à des molécules ou à des groupements complexes stables.

La biréfringence magnétique varie d'une manière simple avec la concentration des solutions concentrées de nitrate céreux. La courbe qui représente ces variations est une droite qui ne passe pas par l'origine des coordonnées.

Le moment magnétique du cérium trivalent que nous avons mesuré par une méthode nouvelle, pouvant être considéré comme constant en première approximation pour toutes les solutions des divers sels étudiés, les variations de la biréfringence magnétique s'expliquent par celles de l'anisotropie optique ou par des différences dans la position du moment magnétique permanent par rapport à l'ellipsoïde optique. Il est probable que la formation de complexes ou de molécules fait disparaître l'anisotropie de l'ion céreux.

Les variations thermiques de la biréfringence magnétique mesurées pour le terbium et pour plusieurs solutions de sels céreux, sont toujours plus fortes que celles des liquides organiques diamagnétiques. Elles se rapprochent de celles de l'effet Kerr des molécules à moments électriques permanents. Elles satisfont ainsi aux prévisions théoriques de Langevin.

Ces variations obéissent à une loi dérivée de celle de Curie-Weiss. Si C'_m est la constante de Cotton-Mouton spécifique, T , la température absolue et Θ une constante qui peut être considérée comme le point de Curie du corps étudié, on a :

$$C'_m = \frac{a}{T} + \frac{b}{T(T - \Theta)}.$$

Ce dernier résultat a été rapproché de celui obtenu par H. Ollivier pour le pouvoir rotatoire magnétique des solutions de sels céreux.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Emissions β et γ produites sous l'action
des neutrons.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 mai 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

